

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/DE05/000042

International filing date: 14 January 2005 (14.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 041 146.8  
Filing date: 24 August 2004 (24.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 23 March 2005 (23.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DE 05 / 42

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 041 146.8

**Anmeldetag:** 24. August 2004

**Anmelder/Inhaber:** NanoCompound GmbH, 52499 Baesweiler/DE

**Bezeichnung:** Nano-Carbon-Fullerene (NCF), Verfahren zur Herstellung von NCF und Verwendung von NCF in Form von Nano-Compounds

**Priorität:** 17. Januar 2004 DE 10 2004 002 566.5

**IPC:** C 01 B 31/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. März 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wallner



## Nano-Carbon-Fullerene (NCF), Verfahren zur Herstellung von NCF und Verwendung von NCF in Form von Nano-Compounds

[1] Die Erfindung betrifft Nano-Carbon-Fullerene (NCF), Herstellungsverfahren für NCF und die Verwendung von NCF in Form von Nano-Compounds. NCF sind eine neue Familie von Nano-Materialien, genauer  
5 von Kohlenstoff-Hybriden.

[2] Aus dem Stand der Technik sind eine Vielzahl von laborativen, chemischen und physikalischen Verfahren zur Erzeugung fullerener Strukturen unterschiedlicher Modifikationen bekannt, so beispielsweise von  
10 Kohlenstoff-Modifikationen über Verbrennungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Verbindungen (vgl. Kronto et. al., Nature 1985, 318; Harris, European Microscopy, Sept. 1994, 13).

[3] Weiterhin wurden Stoffe vorgestellt, welche kondensierte Strukturen enthalten, die aus Kohlenstoff mit diamantartigen und nicht-diamantartigen  
15 Modifikationen bestehen, bei welchen die kristallinen und Röntgenamorphen Kohlenstoffphasen kompakte Sphäroide mit Durchmesserwerten von etwa 7 nm sowie Tubes mit einem Durchmesser von etwa 10 nm enthalten (vgl. Jonan Notura & Razuro Kavamura, Carbon 1984, Ausg. 22, N2, S.189ff; Van Triel & Mand Ree, F. H. J. Appl. Phys.1987, Ausg. 62, S.  
20 1761-1767; Roy Greiner et. al., Nature 1988, Ausg. 333 vom 2. Juni 1988, S. 440-442).

5

[4] Die Röntgenogramme der nicht-diamantartigen Kohlenstoffmodifikation werden dabei durch Abstände der Zwischenebenen in Größenordnungen von 0,35 nm bei Reflexionen (002) charakterisiert, die für reine amorphe oder stochastisch desorientierte Formen des Graphit typisch sind und auf einen fullerenartigen Strukturaufbau hinweisen.

[5] Die Kristall-Phase des Kohlenstoff stellt sich dabei als kompakte Sphäroide mit einem Durchmesser von etwa 7 nm mit großen Oberflächenwerten dar. Elektronenfraktometrische Untersuchungen liefern folgende Reflexionswerte in den Zwischenebenen:  $d = 0,2058; 0,1266; 0,1075; 0,8840$  und  $0,636$  nm, welche den Flächenreflexionswerten der kubischen Kristallmodifikation des Kohlenstoff bei (111), (220), (400) und (440) entsprechen.

[6] Gleichfalls sind Verfahren zur Herstellung ähnlicher Stoffe aus Reaktionsprodukten von hochenergetischen Verbindungen bekannt, die in Inertgasmedien bei atmosphärischem Druck zur Reaktion gebracht werden (vgl. Jonan Notura & Razuro Kavamura, Carbon, 1984, Ausg. 22, N2, S. 189ff; Van Triel, Mand Ree, F. H. J. Appl. Phys. 1987, Ausg. 62, S. 1761-1767; Roy Greiner et. al., Nature, 1988 Ausg. 333 vom 2. Juni 1988, S. 440-442).

[7] Die beschriebenen Regime finden jedoch als industrielle Verfahren keine entsprechende Anwendung und sind derzeit nur im Labormaßstab praktikabel.

[8] Weiter sind hochkonstruierte Kohlenstoffmodifikationen bekannt, die aus folgenden Massenverhältnissen (Massen-%) bestehen: Kohlenstoff (84,0 bis 89,0), Wasserstoff (0,3 bis 1,1), Stickstoff (3,1 bis 4,3), Sauerstoff (2,0 bis 7,1) sowie nichtverbrennbare Beimengungen (bis 0,5) und mit Kohlenstoff in kubischer Modifikation (30,0 bis 75,0), Röntgenamorphe Kohlenstoffphase (10,0 bis 15,0), wobei die Oberfläche dieser Stoffe mit Methyl-, Karboxyl-, Chinon-, Lakton-, Aldehyd-, und Ester-Gruppen, etc. besetzt ist (vgl. Patentliteratur RU Nr. 2041165 MPK6 SO1V 31/06, veröffentl. Bl. Nr. 22, 09.08.95; WO 00/78674 A1; WO 02/07871 A2).

[9] Gleichermaßen ist ein Verfahren (vgl. DE 199 55 971) zur Herstellung von Kohlestoff-Modifikationen mit fullerenartigen Dotierungen (Cluster) bekannt, bei dem reaktive Umsetzungen von energiereichen organischen Verbindungen mit negativer Sauerstoffbilanz in geschlossenen Volumina (Reaktionsgefäßen) sowie in einer Inertgasatmosphäre bei nachfolgender Abkühlung der Reaktionsprodukte mit Geschwindigkeiten von 200 - 6000 Kelvin/min stattfindet. Die so erzeugten Kohlenstoff-Modifikationen zeigen folgenden Cluster-Aufbau: Im Zentrum des Clusters ist ein Kern positioniert, der aus einer kubischen Kristall-Phase besteht, um den sich eine röntgenamorphe Kohlenstoffphase gruppiert, die wiederum in eine kristalline Kohlenstoffphase übergeht. Auf der Oberfläche der kristallinen Kohlenstoffphase befinden sich dabei chemische Restgruppen. Die erzeugten Verhältnisse zwischen den einzelnen Phasen des Kohlenstoffs und den angelagerten chemischen Gruppen auf der Oberflä-

che ermöglichen die Anwendung dieses Materials als Komponente von hocheffektiven Verbundwerkstoffen, vor allem in der Funktion als Additiv zur Verbesserung der physikalisch-mechanischen Anwendungscharakteristika von Kunststoffen. Die Zugabe von beispielsweise 1 bis 3 % dieses Materials in hochgefüllte Elastomere führt zur Verbesserung des Abreibverhaltens um das 1,2- bis 1,4-fache, bei schwachgefüllten Mischungen um das 2,0- bis 5,0-fache.

10 [10] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, die Kristallstruktur der kubischen Kohlenstoff-Modifikationen so anzupassen, dass die Oberflächenatome einen erheblichen Anteil der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome ausmachen, und mechanisch stabile Cluster-Kompakte – ähnlich zu polykristallinen Strukturen – in Form von „sphärischem Carbo-

15 nit“ zu formieren. Die Erfindung geht davon aus, dass die fullerene Cluster-Molekularstruktur bereits bekannter Stoffe deutlich besser gestaltet und derart modifiziert werden kann, dass erweiterte Anwendungsmöglichkeiten im industriellen Bereich erschlossen werden.

20 [11] Nach einem Aspekt der Erfindung löst diese Aufgabe eine nanopartikuläre Kohlenstoff-Struktur, welche Kohlenstoff in hexagonaler und kubischer Modifikation sowie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und unverbrennbare Beimengungen enthält, wobei diese nano-partikuläre, fullerene Formationen aufweisen und stabilisiert sind.

[12] Eine dermaßen hergestellte Kohlenstoff-Struktur kann ein poröses Volumen und ausgeprägte Adsorptionspotentiale besitzen. Die zu seiner

8

Herstellung verwendeten Elemente werden im Herstellungsverfahren bevorzugt mittels chemisch-dynamischer Umsetzung von organischen Energieträgern mit negativer Sauerstoffbilanz in einem geschlossenen Volumen mit Inertgasatmosphäre unter einem atomaren Wasserstoffplasma bei nachfolgender Abkühlung der Reaktionsprodukte aufbereitet und stabilisiert. Das vorgeschlagene Material liegt in der Regel als ein Pulver mit dunkelgrauer Farbe vor, dessen spezifisches Gewicht etwa 2,3 bis 3,0 g/cm<sup>3</sup> beträgt, was dem Wert von 65 bis 85 % des spezifischen Gewichts einer kubischen Kohlenstoffstruktur entspricht. Die Röntgenphasenanalyse fixiert idealerweise einen einzigen Phasen-Peak, nämlich denjenigen der kubischen Modifikation des Kohlenstoffs (Diamant).

[13] Die Mikroelektronogramme des erfindungsgemäßen Materials unterscheiden sich dabei von denen des bei der dynamischen Synthese erzeugten ultradispersen Nano-Diamantsystems durch eine verbreiterte Linie (111), aber auch durch die Anwesenheit gut entwickelter lokaler Reflexe, was zeigt, dass der geometrische Aufbau der Kristalle durch spezifische und neue Charakteristika bestimmt wird.

[14] Das Streumuster der Röntgenstrahlen verweist darauf, dass die Zentral-Kristalle der kubischen Gitterphase von einer Hülle (Käfig) aus Kohlenstoffatomen umgeben sind, die aus einer regelmäßigen Anordnung von Fünf- und Sechsecken besteht und der räumlichen Struktur eines „Bucky-Ball“, d. h. einer Fulleren-Morphologie, entspricht (vgl in Figur 1: nanometrische Diamantstruktur in hell, Fullere-„caps“ in dunkel).

[15] Nach den Vorschlägen der Erfindung kann bei der Erzeugung des Kohlenstoffs mit kubischer Kristall-Modifikation durch chemische Umsetzung von hochenergetischen Verbindungen ein nano-partikuläres Stoffsystem erhalten werden, welches Teilchengrößen von 5 bis 10 nm, spezifische  
5 Oberflächenwerte von bis zu  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  und höchste Adsorptionspotentiale, in Bereichen bis zu 500 oder sogar  $700 \text{ J/g}$ , sowie primäre und sekundäre Poren mit fullerenem Strukturaufbau aufweist.

[16] Das Absorptionsspektrum der vorliegenden Fulleren-Materialien weist im Gegensatz zu natürlichen und synthetischen Kohlenstoff-  
10 Strukturen mit kubischer Kristallphase (Diamant) eine Reihe von spezifischen Besonderheiten auf, wobei die Monokristalle farblos erscheinen können. Die charakteristische Graufärbung der Cluster ist auf diffuse Lichtstreuung und -reflexion zurückzuführen. Optische Anisotropie liegt idealerweise nicht vor. Die elektronische Struktur der vorliegenden Fullere-  
15 nere weist darauf hin, dass diese unabhängig von der Kristallitgröße Licht einer bestimmten Wellenlänge aussenden können. Nano-Kristalle aus herkömmlichen Halbleitermaterialien hingegen zeigen in der Regel eine gravierende Änderung in der Farbe des von ihnen ausgesandten Lichts, wenn ihr Durchmesser im Bereich von nur wenigen Nanometern verändert wird.

20 [17] Der Brechungsindex (refraktion index) kann in Bereichen von bis zu über 2,55 und damit erheblich höher liegen als der Wert von entsprechend vergleichbaren Strukturen.



[18] Die Absorptionsgrenzen der fullerenen Materialien (NCF) im UV-Bereich liegen idealerweise in der Bandbreite von 220 bis über 300 nm sowie im nahen IR-Bereich bis über etwa 2810 nm.

5 [19] Die Materialteilchen und Cluster besitzen bevorzugt ogivale Formen, auf deren innerer und äußerer Oberfläche sich offene Poren lokalisieren können. Die durch BET ermittelten Abmaße der offenen Poren betragen bevorzugt 12 bis 100 Å, wobei die Volumenadsorption Werte bis zu 700 J/g erreichen kann.

10 [20] Die thermische Behandlung der NCF im Vakuum oder in Inertgasatmosphäre (Argon) liefert nach einem weiteren Aspekt der Erfindung Fullerene-Shells („OLC“ bzw. „onion-like carbons“), wobei etwa 1800 bis 2000 Kohlenstoffatome containerartig einen Nanokern mit kubischer Kristallstruktur und 900 bis 1000 Oberflächenatomen umfassen.

15 [21] Figur 2 zeigt ausgewählte TEM-Aufnahmen von NCF-Shells (Vakuum; a: 1415 K; b: 1600 K; c: 1800 K; d: 2150 K). NCF-Clusterverbunde im trockenen und pulverförmigen Zustand sind in Figur 3 dargestellt.

20 [22] Grundlage für die Anwendung von NCF-Materialien sowie für die multifunktionale Kombination der NCF-Systeme mit anderen nanopartikulären Werkstoffen, vorrangig mit metallischen, metalloxidischen, oxidischen, mineralischen, organischen und anderen Stoffgruppen, bilden Technologien für die spezielle Oberflächen-Modifizierung der nanopartikulären Systeme sowie für die Herstellung von stabilen Nano-

Compounds und für ein optimales Enabling in entsprechende Makrostrukturen (organische bzw. anorganische Matrices etc.).

5 [23] Zur Lösung der Aufgabe war es erforderlich, die komplexe Dynamik der NCF-Systeme in Kombination mit anderen multifunktionalen Nano-Partikeln zu charakterisieren, die Wechselwirkungskräfte zwischen den Nano-Partikeln (v. d. Waals-Haftkräfte, Masse, Form, Partikelgröße u. a.) zu erfassen, die Produktzustände zwischen Vereinzelung, Dispergierung und Agglomeration sowie die Abhängigkeiten von ZETA-Potential und Leitfähigkeit zu bestimmen, optimale Dispergierungsschritte (Methodik, 10 Intensität, Zeitdauer) sowie adaptierte technologische Hilfs- und Betriebsmittel (Medien, Stabilisatoren) einzusetzen und Verfahren zur Modifizierung der Nano-Partikeloberflächen aufzubauen und umzusetzen.

15 [24] Ausschlaggebender Prozess für die Lösung der Aufgabe sind die gezielte Anwendung von Technologien für die chemische und physikalische Modifizierung von Oberflächen nano-partikulärer Werkstoffe in Abhängigkeit ihrer spezifischen energetischen Oberflächen-Charakteristika (spezifische Oberfläche, Adsorptions- und ZETA-Potential) sowie die gezielte Beeinflussung bzw. Gestaltung der hydrophoben bzw. hydrophilen Balance.

20 [25] Aspekte der vorliegenden Erfindung führen zu stabilen multifunktionalen Nano-Verbundcompounds mit basierten, wässrigen und organischen Träger-Matrices sowie mit ausgewählten Polymeren, Monomeren und Oligomeren.

[26] Figur 4 zeigt ein bevorzugtes technologisches Grundschema mit adaptierten Produktapplikationen wie beispielsweise: Hochleistungssysteme (Suspensionen, Pasten) als nano-compoundierte Fertigprodukte für das ultra-präzise Polieren (UPP, CMP, MRP) von Oberflächen, vorrangig von Leistungsoptiken, Halbleiterelementen der Leiterelektronik und superharten kristallinen Sonderwerkstoffen; Außerdem Produkte auf organischer Basis mit multivalent verbesserten Eigenschaften (Kunststoffe, Lacke, Coatings, Öle, Fette, Wachse, elektrochemische/galvanische Beschichtungen etc.) wie insbesondere in Bezug auf mechanische tribologische und chemische Charakteristika, optische Kenn- und Leistungsparameter, antimikrobielle und easy-to-clean-Eigenschaften; Darüber hinaus beispielsweise Adsorbentien, Getter-Speicher, Filter, Katalyse- und Wirkstoffträger u.a.

[27] In Figur 5 sind ausgewählte NCF-Nanocompounds (in 1000-facher Vergrößerung) auf wässriger, polymerer und oligomerer Basis dargestellt.

15 [28] Weitere Vorteile der bisher beschriebenen Aspekte der Erfindung sowie weitere Aspekte der Erfindung werden nachfolgend anhand von sechs Beispielen verdeutlicht.

## Beispiel 1

## Industrielle Herstellung von Nano-Carbon-Fullerenen (NCF) mit vorwiegend quasi-monokristalliner Morphologie

[29] Eine Stoffkombination von organischen Energieträgern, vorrangig  
5 Gemische von  $C_7H_5N_3O_6$  (Sauerstoffwert: -73,9 %) und Cyclotrimethyl-  
lentrinitramin (Sauerstoffwert: -21,6 %) wird mit einer Masse von 15 kg in  
einer Enklaven-Kammer mit einem freien Raumvolumen von  $100\text{ m}^3$  mit  
negativer Sauerstoff-Bilanz zur chemischen Umsetzung gebracht.

[30] Die Reaktionskammer besteht bei dieser Synthesetechnologie aus  
10 drei horizontal und axial angeordneten Zylindern, wobei der Zentralzylinder  
feststehend ausgelegt ist. Die beiden Seitenzylinder sind mittels Elektroantrieb axial verschiebbar und gewährleisten die Beschickung des Zentralzylinders mit dem Energieträger sowie die Installation des Initial- und Kühlsystems.

15 [31] Die chemische Reaktion erfolgt gesteuert im Stoßwellen-Gegenlauf  
( $P > 7,26 \times 10^5\text{ bar}$ ) in Inertgasatmosphäre ( $< 1\text{ bar}$ ) unter Anwesenheit eines  
atomaren Wasserstoff-Plasmas. Nach Reaktionsverlauf erfolgt die Ausspülung  
des Synthesegutes unter Wasserdruck sowie seine Einleitung in ein  
systemintegriertes Sammelreservoir. Die nachgeschaltete Reinigung der  
20 NCF-Systeme wird auf chemischem Wege durchgeführt.

13

14

[32] Technologische und erfindungsspezifische Charakteristika hierbei sind insbesondere wie folgt:

[33] Erzeugung hochreiner nano-partikulärer Kohlenstoffstrukturen in kondensiertem Aggregatzustand mittels chemischer Umwandlung von erfindungsgemäß eingesetzten, kombinierten, festen, flüssigen und hybriden, hochenergetischen Kohlenstoff-Spenderverbindungen mit negativer Sauerstoffbilanz.

[34] Erreicht wird zunächst eine Formierung der kurzzeit-physikalischen Umbildung der hexagonalen Kohlenstoff-Kristallgitter-Struktur in die kubische (Diamantgitter) sowie die fullerene Raumgitter-Struktur („Käfig“-Struktur mit  $\gg C_{240}$ ) nach dem Martensit-Mechanismus durch: Realisierung einer topologischen Temperatur-Plattform von 3000 bis 4500 °C; Umsetzung eines lokalen Druckniveaus von mindestens 4,5 GPa; Formierung dynamischer gegenläufiger Stoßwellen in Bereichen von mehr als 100000 atm sowie Begrenzung der kurzzeit-physikalischen Reaktionszeit der chemischen Umsetzung auf höchstens  $7,5 \times 10^{-6}$  s. Zudem wird eine Verhinderung der Regraphitisierung der erzeugten Fullerene-Strukturen durch Formierung eines atomaren Wasserstoff-Plasmas für den Zeitraum des chemischen Reaktionsverlaufes erreicht.

[35] Die wesentlichsten Eigenschaften und Charakteristika der NCF und die damit in Verbindung stehenden innovations- und Applikationspotentiale zeigt Figur 6.

15

[36] In Figur 7 sind NCF optisch mittels TEM dargestellt. Die Figuren 8/1 bis 8/6 zeigen ein bevorzugtes technologisches Fluss-Schema des Syntheseprozesses.

5

## Beispiel 2

Industrielle Herstellung von Nano-Carbon-Fullerenen polykristalliner morphologischer Struktur (Poly-NCF, PNCF)

[37] In einem nachgeschalteten technologischen Verfahrensschritt werden nach einem Aspekt der Erfindung NCF mit vorwiegend quasis-monokristalliner Morphologie mit Hilfe eines CVD (Chemical Vapour Deposition)-gestützten Sinterprozesses in einem speziellen Hochdruck-Vakuumsystem bei Drücken von 8,0 bis 10,5 GPa und Temperaturen von 1000 bis 1500°C mit nachfolgender mechanischer Zerkleinerung, chemischer Aufarbeitung und entsprechender Korngrößen-Klassierung in polystrukturierte NCF formiert.

[38] Technologische und erfindungs-spezifische Charakteristika sind hierbei wie folgt:

[39] Zunächst erfolgt eine Realisierung des Diffusionsprozesses eines kohlenstoffartigen Trägergases, bevorzugt von Methan, in das Raumporen-System der NCF-Strukturen.

16

[40] Außerdem erfolgt eine Formierung der  $sp^3$ -Hybridisation unter folgenden Bildungsparametern: Massengeschwindigkeit in  $g/cm^2/s$  nach dem Berechnungsterm  $537,4 \exp [ -2,68 \times 10^5 / RT ] \times CRT/16$ ; Lineare Geschwindigkeit in  $m/s$  nach dem Berechnungsterm  $2,67 \exp [ -2,68 \times 10^5 / RT ] \times CRT/16$ , worin R die Universelle Gaskonstante, C die Kohlenstoff-Konzentration in der Gasphase in  $g/cm^3$  und T die Temperatur in K bedeuten.

[41] Figur 9 zeigt die TEM-Aufnahme von poly-strukturierten NCF in Körnungsgrößen von 2,0 bis 5,5  $\mu m$ . In Figur 10 ist eine bevorzugte Produktionstechnologie schematisch dargestellt.

### Beispiel 3

Herstellung und Verwendung von mit Nano-Partikeln kombinierten multifunktionalen NCF-Compounds zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Lacken (Coatings) am Beispiel des 2K-PUR-Matt-Lacksystems

[42] Die Modifizierung fertiger Lacksysteme mit NCF-Partikeln erfolgt nach einem Aspekt der Erfindung auf indirektem Wege, indem die Nano-Partikel zunächst in einem möglichst polaren und gering viskosen Lösungsmittel, welches bereits Bestandteil des Lackes ist, vordispersiert werden. Diese Vordispersate werden anschließend zur Modifizierung von Lack-Systemen eingesetzt.

17

[43] Zur Modifizierung des 2K-PUR Mattlackes wird beispielsweise ein n-Butylacetat als Vordispersat eingesetzt, in dem 10 % monokristalline NCF-Partikel und 2 % des Dispergierhilfsmittels Disperbyk-2150 (Lösung eines Block-Copolymers mit basischen pigmentaffinen Gruppen) enthalten sind. Die Dispergierung der monokristallinen Partikel erfolgt zunächst in einem Ultraschallbad (2 x 600 W/Per., 35 kHz) und anschließend mit einer Ultraschall-Durchflussapparatur (HF Ausgangsleistung 200 W, 20 kHz). Zur Entfernung etwaiger Verunreinigungen wird ein Sieb mit einer Maschenweite von 65 µm eingesetzt.

10 [44] 500 g des 2K-PUR Lackes (Komponente 1) werden zunächst in einem Becherglas vorgelegt und nacheinander mit 100 g Sub-µm-Glasflakes (Glasplättchen aus Borsilikatglas, mittlere Größe 15 µm) und 15 g nanopartikuläres Aerosil® R972 (hydrophobiertes, pyrogenes SiO<sub>2</sub>, mittlere Größe der Primärteilchen 16 nm) versetzt. Die Dispergierung der Additive  
15 erfolgt im Ultraschallbad – hier: Glasplättchen 30 min und Aerosil® R972 für 60 min. Anschließend werden 5 g des n-Butylacetat-Vordispersgates eingeführt und erneut im Ultraschallbad für die Dauer von 60 min homogenisiert. Das fertiggestellte Nano-Compound führt zu entsprechend multifunktionalen Verbesserungen der komplexen mechanischen Kenn- und  
20 Leistungsdaten des Matt-Lacksystems.

[45] Die Applikation (Enabling) des modifizierten Lackes erfolgt entsprechend den Hersteller-Angaben, indem die modifizierte Komponente 1 mit der vorgeschriebenen Menge Härter (Komponente 2) versetzt wird.



18

[46] Getestet wurden u. a. vergleichende Veränderungen der Oberflächentexturen (Mattlacke haben eine so unregelmäßige Feinstruktur der Oberfläche, dass das Licht in alle Richtungen gestreut wird und kaum noch Spiegelwirkung vorhanden ist), der komplexen mechanischen Charakteristika sowie die Vernetzungsdichte des modifizierten und des Referenz-Lacksystems (nicht modifiziert).

[47] Die Bewertung der Oberflächentextur nach maschineller Behandlung mit Stahlwollvlies, mit handelsüblicher Schleif- und Polierpaste erfolgte mikroskopisch bei 100facher Vergrößerung und über die Bestimmung der Rauigkeitswerte mittels eines Perthometers M4Pi der Firma Mahr nach DIN EN ISO 4287.

[48] Die ermittelten Rauigkeitswerte – insbesondere die Mittenrauwerte  $R_a$  – verweisen auf eine wesentliche Verbesserung der Abriebfestigkeit und der Martens-Härte des modifizierten Lackes. Die Textur (Mattigkeit) der Lackoberfläche unterliegt im Vergleich zum Referenz-Lack nach den mechanischen Belastungen keinen bzw. nur unerheblichen Veränderungen. Diese Ergebnisse werden durch die mikroskopischen Auswertungen wiedergegeben.

[49] Figur 11 zeigt deutlich die Verbesserung der Abriebfestigkeit sowie der Oberflächen-Textur der NCF-verbesserten Lack-Systeme im Vergleich; Figur 12 zeigt die Erhöhung der Martens-Härtewerte und die Verbesserung der Scheuerbeständigkeit.

## Beispiel 4

Herstellung und Verwendung von mit Nano-Partikeln kombinierten multifunktionalen NCF-Compounds zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften (Gleiteigenschaften) von Gleitlacksystemen (Trocken-

5 Schmiermittel) am Beispiel eines NCF-modifizierten Acrylat-Lackes auf Wasserbasis

[50] Nach einem Aspekt der Erfindung erfolgt die Modifizierung fertiger Lack-Systeme mit NCF-Partikeln auf indirektem Wege, indem die Nano-Partikel in einem möglichst polaren und gering viskosen Lösungsmittel, welches bereits Bestandteil des Lackes ist, vordispersiert werden. Diese Vordispersate werden im weiteren zur Modifizierung von Lacksystemen eingesetzt.

[51] Der hier gewählte Acryl-Lack setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Komponente 1 enthält u. a. die Acrylkomponente (Mowilith), welche sehr scherempfindlich ist. Aus diesem Grund wird hier die zweite Komponente modifiziert, deren Bestandteile im wesentlichen zur Viskositätseinstellung (Verdicker) fungieren.

[52] Als Mischungsverhältnis wird Komponente 1 zu 86,4 Teilen und Komponente 2 zu 13,6 Teilen gewählt.

20 [53] Zur Modifizierung der Komponente 2 wird ein wässriges Vordispersat eingesetzt, in dem 5 % monokristalline NCF-Partikel enthalten sind.

Die Dispergierung der monokristallinen Partikel erfolgt zunächst in einem Ultraschallbad (2 x 600 W/Per., 35 kHz) und anschließend mit einer Ultraschall-Durchflussapparatur (HF, Ausgangsleistung 200 W, 20 kHz). Zur Entfernung etwaiger Verunreinigungen wird ein Sieb mit einer Maschenweite von 38 µm eingesetzt.

[54] 15,3 g der Komponente 2 werden mit 200 g des wässrigen Vor-dispergates versetzt und zur Viskositätseinstellung 75 % des Wassers durch Temperierung auf 100 °C entfernt. Die modifizierte Komponente 2 wird anschließend zu 85 g der Komponente 1 gerührt. Zur Homogenisierung und Stabilisierung wird der modifizierte Lack für 30 min im Ultraschallbad behandelt, mit 1,8 g Tamol® NN8906 (Naphtalinsulfonsäure-Kondensationsprodukt) versetzt und erneut für 30 min im Ultraschallbad dispergiert. Etwaige Verunreinigungen werden mit einem Sieb der Maschenweite von 180 µm entfernt. Der fertig modifizierte Lack enthält 6,5 Gew.-% NCF-Partikel und 1,3 GEW.-% Tamol® NN 8906.

[55] Durch die Modifizierung verbessern sich die Gleitreibungswerte im Vergleich zum nicht-modifizierten Lack um mehr als das Doppelte, wobei die guten Abriebsfestigkeiten im Taber-Abraser-Test des Acrylat-Lackes beibehalten werden.

[56] Im Vergleich zu kommerziellen PTFE- und MoS<sub>2</sub>-Gleitlack-Systemen weist der NCF-modifizierte Acrylat-Lack bezüglich der Gleitreibungswerte eine Besserstellung auf, wobei sich die Abriebsfestigkeit im Mittel um den Faktor 6 erhöht. Dies ist ein wesentlicher Vorteil, der sich

für den Anwender beim Einsatz von Gleitlacken zur Trockenschmierung vor allem in einer erhöhten Langzeit- und Lebensdauer-Schmierung und wirtschaftlichen Wertsteigerung auswirkt.

[57] Figur 13 zeigt die Besserstellungsmerkmale in der Gegenüberstellung zu derzeit handelsüblichen Gleitlack- und NC-Härtelacken.

### Beispiel 5

Herstellung und Verwendung einer wässrigen Nano-Suspension (Nano-Compound) für das Ultra-Präzisions-Polishing auf der Basis von Poly-NCF am Beispiel des Korngrößen-Bereiches 0 bis 0,5 µm für hochtechnologische Anwendungen

[58] Nach einem weiteren Aspekt der Erfindung wird zur Herstellung einer Nano-Suspension als Vorstufe eine ca. zweiprozentige, pH-neutrale Basis-Suspension eingesetzt, welche für den speziellen Anwendungsfall auf ca. 1,5 % verdünnt und mit verdünnter Natronlauge auf einen pH-Wert von etwa 8 eingestellt wird.

[59] Die Basis-Suspension setzt sich aus dem Poly-NCF-System mit Korngrößen zwischen 0 und 0,5 µm, destilliertem Wasser sowie den Stabilisatoren, dem Konsistenzregler Polyvinylpyrrolidon (PVP bzw. Polyvidon 25 (LAB)) und nano-partikulärem Aerosil® Ä300 (pyrogenes SiO<sub>2</sub>, mittlere Größe der Primärteilchen 7 nm) zusammen.

[60] Zur Herstellung der Suspension werden 100 g der Poly-NCF-Partikel portionsweise in 5 kg Wasser eingerührt und zunächst für die Dauer von 3 h in einem Ultraschallbad (2 x 600 W/Per., 35 kHz) dispergiert. Zur weiteren Dispergierung wird das Dispergat anschließend für 45 min mit einer Ultraschall-Durchflussapparatur (HF, Ausgangsleistung 1000 W, 40 kHz) behandelt. Die Abtrennung etwaiger Verunreinigungen erfolgt mit einem Sieb der Maschenweite von 38 µm.

[61] Eine Stabilisierung erfolgt durch Zugabe von 250 g Aerosil® A300 und 10 g einer fünfprozentigen, wässrigen PVP-Lösung. Anschließend wird der Ansatz erneut für 45 min mit der Ultraschall-Durchflussapparatur dispergiert.

[62] Die Herstellung der speziellen pH 8-Suspension – angesetzt werden ca. 4,8 kg – erfolgt durch Verdünnung von 3,6 kg der Basis-Suspension mit 1,2 kg destilliertem Wasser (im Verhältnis 3:1, w:w) und anschließender Homogenisierung im Ultraschallbad für 15 min. Der pH-Wert der Suspension wird mit einer 1,5 %igen Natronlauge auf  $\text{pH } 8 \pm 0,2$  eingestellt. Ein Richtwert von ca.  $9 \pm 2$  ml Natronlauge pro kg der Suspension hat sich als nützlich herausgestellt.

[63] Es ergibt sich eine Zusammensetzung des Nano-Compound in Gewichtsanteilen in etwa wie folgt:

Poly-NCF (0 bis 0,5 µm):	1,4 %
--------------------------	-------

destilliertes Wasser:	95 %
Aerosil® A300:	3,6 %
Polyvidon:	0,007 %
NaOH (s):	0,012 ± 0,004 %

[64] Hierfür wurden hervorragende Eigenschaften ermittelt. Beispielhafte erzielte Test-Parameter und Leistungs-Charakteristika werden nachfolgend angegeben. Einsatzgebiet war hierbei die ultrapräzise Endpolitur von planen Spezial-Stepper-Optiken aus  $\text{CaF}_2$ .

5 [65] Die Testversuche waren wie folgt aufgebaut:

[66] Versuchsvoraussetzung: Ein rundes  $\text{CaF}_2$ -Teil, bei dem ein kleiner Bereich mit Schutzlack abgedeckt wird, um so den Zustand vor dem Ätz- bzw. Löseangriff des Poliermittels zu konservieren.

10 [67] Versuchsablauf: Die zuvor angegebene Spezialoptik wurde nach einem Standardverfahren (vgl. Figur 14: „Standardversuch zur Bewertung der Poliermittel“) zur Hälfte mit einem rotierenden Werkzeug, belegt mit einem weichen Poliertuch, bearbeitet, um Konstantabtrag zu erreichen. Die Bearbeitung erfolgte in senkrechten Mäanderbahnen, beginnend vom linken Rand.

15 [68] Ca. ein halber Liter der Suspension wurde im Umlauf hinzu gegeben. Bearbeitungszeiten lagen zwischen 30 Minuten und 5 Stunden.

24

[69] In gleichem beschriebenem Ablauf wurden Versuche mit Wettbewerbs-Standard-Produkten als Vergleichsbasis durchgeführt.

[70] Folgende Ergebnisse wurden erreicht: Der mittlere Abtrag mit der neuen Suspension lag bei etwa 800 nm, zum Vergleich lag er bei Standard-D0,25er Suspensionen bei 30 bis 500 nm.

[71] Die erreichte Mikrorauhigkeit (auch dargestellt in Figur 15) betrug bei 2,5 mal etwa 1,1 bis 1,2 nm (im Vergleich bei Standard-D0,25 zwischen 1,3 und 1,7 nm), bei 20 mal etwa 0,6 bis 0,7 nm (im Vergleich bei StandardD0,25 etwa 1,1 bis 1,7 nm)

10 [72] Den Kratzerstatus zeigt Figur 16. Bei der neuen Suspension (gemessen im Dunkelfeldmikroskop bei 200-facher Vergrößerung) gab es abzählbar wenige, an der Grenze der Sichtbarkeit liegende Kratzer. Bei StandardD0,25 gab es deutliche und mehr sichtbare Kratzer (vgl. rechtes Bild)

15 [73] Im Vergleich mit anderen getesteten Suspensionen auf Diamantbasis der 0,25 µm-Klasse stellt die getestete neue Suspension mit Poly-NCF somit ein Optimum hinsichtlich Abtragsleistung, Mikrorauhigkeit, Passeausbildung und Verkratzung der Topographie dar. Auch hat sich gezeigt, dass mit der neuen Suspension eine Trocknungskompensation durch  
20 Zugabe von Wasser möglich ist, ohne damit kratzende Agglomerate zu provozieren.

25

[74] Dadurch ist eine Verwendung der neuen Suspension für die Herstellung von Spezial-Stepperoptiken im Lithographie-Bereich auch unterhalb der von der Industrie angestrebten 157-er Nanotechnologie möglich.

5 [75] Figur 17 zeigt die zusammengefassten Leistungsergebnisse im Vergleich zu derzeit auf dem Markt eingeführten Referenzprodukten von Ultra-Polishing-Systemen.

### Beispiel 6

10 Herstellung und Verwendung einer wasserlöslichen Poly-NCF-Paste (wasserfrei) für das Ultra-Präzisions-Polishing am Beispiel des Korngrößen-Bereiches 0,5 bis 1,0  $\mu\text{m}$  für hochtechnologische Anwendungen

[76] Bei dem Verfahren nach einem weiteren Aspekt der Erfindung wird zur Herstellung einer wasserfreien Polierpaste – bestehend aus Poly-NCF-Poliersystem, Bindemittel und Konsistenzregler – das hier beispiel-  
15 haft verwendete Polierkorn von 0,5 bis 1  $\mu\text{m}$  zunächst in destilliertem Wasser vordispersiert.

[77] Zum Vordispersat wird anschließend als Konsistenzregler nanopartikuläres Aerosil® Å300 (pyrogenes  $\text{SiO}_2$ , mittlere Größe der Primärteilchen 7 nm, Quelle) hinzugegeben und dispersiert, ein Bindemittel – hier  
20 Polyethylenglycol mit Molekular-Kettenlänge PEG 400 – eingerührt und das destillierte Wasser quantitativ entfernt.



[78] Zur Herstellung des Vordispersgates werden 40 g des NCF-Poliersystems portionsweise in 2 kg Wasser eingerührt und zunächst für die Dauer von 2 h in einem Ultraschallbad (2 x 600 W/Per., 35 kHz) dispergiert. Zur agglomeratfreien Dispergierung wird das Dispergat über weitere 40 min mit einer Ultraschall-Durchflussapparatur (HF, Ausgangsleistung 200 W, 20 kHz) behandelt. Die Abtrennung etwaiger Verunreinigungen erfolgt mit einem Sieb der Maschenweite von 38 µm.

10 [79] Für die Herstellung von ca. 50 g Polierpaste werden 125 g des Vordispersgates in einem Becherglas vorgelegt, Aerosil® Ä300 eingerührt und solange im Ultraschallbad dispergiert, bis mikroskopisch bei 100-facher Vergrößerung keine Aerosil-Flocken erkennbar sind – hier betrug die erforderliche Zeit 15 min. Anschließend werden 38,75 g Polyethylenglycol eingerührt, und das Wasser durch eine Temperierung auf bis zu 150 °C bis auf Rückstände von weniger als 0,5 % entfernt.

15 [80] Es ergibt sich in etwa folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozent:

Poly-NCF (0,5 – bis 1,0 µm):	5,5 %
Aerosil® Ä300:	9,5 %
PEG 400:	85,0 %

[81] Zur Ermittlung der Leistungs-Charakteristika wurden Tests im Einsatzgebiet der ultrapräzisen Endpolitur von sphärischen Spezial-

27

Stepper-Optiken aus  $\text{CaF}_2$  mit Polierpads, versehen mit Spezialpechbeschichtung, durchgeführt.

[82] Versuchsvoraussetzung: Runde  $\text{CaF}_2$ -Teile mit Radius 117 bispärisch, erhaben (Ober- und Unterpolitur) und Radius 208 hohl. Bei der Oberpolitur wurden nicht zu bearbeitende Seiten mit Schutzlack beschichtet.

[83] Versuchsablauf: Die zuvor angegebenen Spezialoptiken wurden in automatische Poliergeräte eingespannt. Dann wurden 1 bis 2 g Polierpaste aufgegeben, die Paste wurde zuerst von Hand mit dem später maschinell benutzten Pechpolierpad (Pad) verteilt. Nach der gleichmäßigen Verteilung der Paste wurde das Pad ebenfalls in das Poliergerät eingespannt. Nach einem Standardverfahren (kreisend und seitwärts bewegend, mit geringer Gewichtsauflage von 0,5 bis 1 kg) wurde anschließend die Spezialoptik ganzflächig bearbeitet. In identischem Ablauf wurden Versuche mit Wettbewerbs-Standard-Produkten als Vergleichsbasis durchgeführt.

[84] Im Ergebnis wurde mit der neuen Paste ein mittlerer Abtrag von etwa 950 nm erreicht, im Vergleich zu 400 bis 600 nm bei Standard-Pasten. Die erreichte Mikrorauigkeiten betrugen bei 2,5 mal etwa 0,1 bis 0,12 nm. Dies ist in Figur 18 wiedergegeben. Im Vergleich hierzu erreichte die Standard-Paste etwa 0,2 bis 0,6 nm, was Figur 19 verdeutlicht. Bei 20 mal wurden mit der hier vorgeschlagenen Paste etwa 0,4 bis 0,6 nm erreicht. Die Standard-Paste lieferte etwa 0,9 bis 1,5 nm.

28

[85] Der Kratzerstatus lieferte bei der neuen Paste nach Messung im Dunkelfeldmikroskop bei 200-facher Vergrößerung praktisch keine bzw. an der Grenze der Sichtbarkeit liegende Kratzer (vgl. hierzu Figur 18). Bei der Standard-Paste waren deutliche Kratzer sichtbar. Dies ist in Figur 19  
5 wiedergegeben.

[86] Im Vergleich mit anderen getesteten Pasten auf Diamantbasis der 0,5  $\mu\text{m}$ -Klasse stellt die getestete neue Paste mit Poly-NCF somit ein bislang nicht erreichtes und nicht bekanntes Optimum hinsichtlich Abtragsleistung, Mikrorauigkeit, Passeausbildung und Verkratzung der Topographie dar. Auch hat sich gezeigt, dass mit dieser neuen Paste eine  
10 Trocknungskompensation durch Zugabe von Wasser möglich ist, ohne damit kratzende Agglomerate zu provozieren.

[87] Dadurch ist eine Verwendung dieser Paste ebenfalls für die Herstellung von Spezial-Stepperoptiken im Bereich Lithographie auch unterhalb der von der Industrie angestrebten 157-er Nanotechnologie möglich.  
15 Figur 20 zeigt entsprechend zusammengefasste Vergleichsergebnisse.

[88] In Figur 21 sind weitere Leistungsergebnisse mit Poly-NCF-Compounds bei der Oberflächenbearbeitung hochtechnologischer Materialien und Elemente, vorrangig der Hochleistungselektronik und -optik  
20 dargestellt.

29

## Patentansprüche:

1. Nano-partikuläre Kohlenstoffstruktur (NCF) mit Kohlenstoff in hexagonaler und/oder kubischer Modifikation sowie mit Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und unverbrennbaren Beimengungen, welche nano-partikuläre, fulleren-Formationen aufweisen und stabilisiert sind.
2. NCF nach Anspruch 1, *gekennzeichnet durch* eine Zusammensetzung seiner Elemente in Massenprozent wie folgt: Kohlenstoff 86,0 bis 98,0 %, Sauerstoff 1,0 bis 6,0 %, Wasserstoff 0,5 bis 1,0 %, Stickstoff 0,5 bis 2,0 % und unverbrennbare Beimengungen 0 bis 2,0 %.
3. NCF nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet, dass* die Materialteilchen und Cluster ovale Formen aufweisen, auf deren innerer und äußerer Oberfläche sich offene Poren lokalisieren.
4. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet, dass* offene Poren Abmaße von 12 bis 100 Å nach BET aufweisen.
5. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *gekennzeichnet durch* eine Volumenadsorption von mindestens 300 J/g, bevorzugt von mindestens 500 J/g, und bis 700 J/g.
6. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *gekennzeichnet durch* einen Brechungsindex (refraction index) von über 2,55.
7. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *gekennzeichnet durch* eine Absorptionsgrenze des Materials im UV-Bereich von 220 bis über 300 nm sowie im nahen Infrarot-Bereich von mehr als etwa 2810 cm<sup>-1</sup>.

8. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet, dass* es als Pulver mit dunkelgrauer Farbe vorliegt.
9. NCF nach Anspruch 8, *dadurch gekennzeichnet, dass* sein spezifisches Gewicht im unverdichteten Zustand zwischen etwa 2,3 und 3,0 g/cm<sup>3</sup> liegt.
10. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet, dass* es bei einer Röntgenphasenanalyse nur einen einzigen Phasen-Peak liefert, nämlich den der kubischen Modifikation des Kohlenstoffs (Diamant).
11. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet, dass* eine Formierung aus Zentral-Kristallen der kubischen Gitterphase von einer Käfighülle aus Kohlenstoffen umgeben ist, wobei die Käfighülle aus einer regelmäßigen Anordnung von Fünfecken und Sechsecken besteht.
12. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet, dass* die Monokristalle farblos erscheinen.
13. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *gekennzeichnet durch* optische Isotropie.
14. Fullerene-Shell („onion-like carbon“), bei welcher etwa 1800 bis 2000 Kohlenstoffatome containerartig einen Nano-Kern mit kubischer Kristallstruktur und etwa 900 bis 1000 Oberflächenatomen umfassen, bevorzugt NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche aufweisend.
15. Verfahren zum Herstellen von Fullerene-Shells, *dadurch gekennzeichnet, dass* NCF nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Vakuum oder in Inertgasatmosphäre, beispielsweise in Argon-Atmosphäre, thermisch behandelt wird.

16. Verfahren zum Herstellen von NCF, insbesondere von NCF nach einem der Ansprüche 1 bis 13, *dadurch gekennzeichnet, dass* die Ausgangsstoffe Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und unverbrennbare Beimengungen von einem organischen Energieträger mit negativer Sauerstoffbilanz in einem geschlossenen Volumen in Inertgas-Atmosphäre unter einem atomaren Wasserstoffplasma umgesetzt werden und das Reaktionsprodukt anschließend abgekühlt und stabilisiert wird.
17. Verfahren zum Herstellen von NCF mit vorwiegend quasi-monokristalliner Morphologie, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, *dadurch gekennzeichnet, dass* eine Stoffkombination von organischen Energieträgern, vorrangig Gemische von  $C_7H_5N_3O_6$  (Sauerstoffwert: -73,9 %) und Cyclotrimethylentrinitramin (Sauerstoffwert: -21,6 %) mit einer Masse von 15 kg in einer Enklaven-Kammer mit einem freien Raumvolumen von  $100\text{ m}^3$  mit negativer Sauerstoff-Bilanz zur chemischen Umsetzung gebracht wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, *dadurch gekennzeichnet, dass* eine kurzzeit-physikalische Umbildung der hexagonalen Kohlenstoff-Kristallgitter-Struktur in die kubische Struktur (Diamantgitter) sowie in die fullerene Raumgitter-Struktur (Käfigstruktur mit  $<<C_{240}$ ) nach dem Martensen-Mechanismus durch Realisieren einer topologischen Temperatur-Plattform von zwischen 3000 und 4500 °C, durch Umsetzen eines lokalen Druckniveaus von mindestens 4,5 Gpa, durch Formieren dynamischer gegenläufiger Stoßwellen in Bereichen von mehr als 100000 atm sowie durch eine Begrenzung der kurzzeit-physikalischen Reaktionszeit der chemischen Umsetzung auf weniger als  $7,5 \times 10^{-6}\text{ s}$  erfolgt.

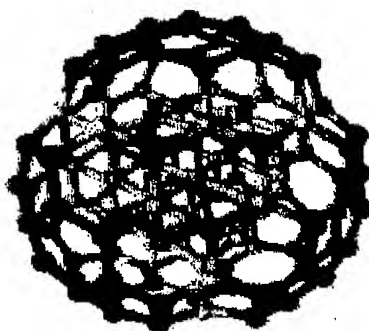
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, *dadurch gekennzeichnet, dass* für den Zeitraum des chemischen Reaktionsverlaufs ein atomares Wasserstoff-Plasma formiert wird, um eine Regraphitisierung der erzeugten Fullerene-Strukturen zu verhindern.
20. Verfahren zum Herstellen von NCF mit polykristalliner morphologischer Struktur (Poly-NCF, PNCF), insbesondere mit NCF nach einem der Ansprüche 1 bis 13, *dadurch gekennzeichnet, dass* nach dem Herstellen des NCF mit vorwiegend quasi-monokristalliner Morphologie dieses mit Hilfe eines CVD-gestützten Sinterprozesses in einem Vakuumsystem bei Drücken zwischen 8 und 10,5 GPa und Temperaturen von 1000 bis 1500 °C behandelt und anschließend mechanisch zerkleinert werden.
21. Verfahren nach Anspruch 20, *dadurch gekennzeichnet, dass* ein kohlenstoffhaltiges Trägergas, bevorzugt Methan, in das Raumporensystem der NCF-Strukturen diffundiert wird.
22. Verfahren zum Herstellen eines Nano-Partikel-kombinierten NCF-Compounds, *dadurch gekennzeichnet, dass* die Nano-Partikel zunächst in einem polaren und gering viskosen Lösungsmittel vordispersiert werden und zum Herstellen des Compounds die Vordispersate mit einem Fluid kombiniert werden, welches dasselbe Lösungsmittel aufweist.
23. Lacksystem, insbesondere hergestellt nach Anspruch 22, *gekennzeichnet durch* eine Modifizierung mit NCF-Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

24. Verwendung von NCF-Partikeln, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, zum Modifizieren der mechanischen Eigenschaften von Lacken (Coatings), insbesondere von 2k-PUR-Matt-Lacksystemen.
25. Gleitlacksystem (Trocken-Schmiermittel) mit NCF, insbesondere mit NCF nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
26. Verwendung von NCF, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, zum Herstellen eines Nano-Partikel-kombinierten Gleitlacksystems zur Verbesserung der Gleiteigenschaften des Gleitlacksystems.
27. Nano-Suspension (Nano-Compound) auf der Basis von Poly-NCF mit folgender Zusammensetzung (Angaben in Gewichtsprozent): Poly-NCF etwa 1,4 %, destilliertes Wasser etwa 95 %, Aerosil® Ä300 etwa 3,6 %, Polyridon etwa 0,007 % und NaOH (s) 0,012 % +/- 0,004 %.
28. Verwendung einer wässrigen Nanosuspension auf der Basis von Poly-NCF, insbesondere von Poly-NCF nach Anspruch 27, für das Hochpräzisions-Polishing.
29. Wasserlösliche Poly-NCF-Paste (wasserfrei) mit folgender stoffmäßiger Zusammensetzung (Angaben in Gewichtsprozent): Poly-NCF etwa 5,5 %, Aerosil® Ä300 etwa 9,5 % und PEG 400 etwa 85,0 %.
30. Verwendung einer wasserlöslichen Poly-NCF-Paste (wasserfrei), insbesondere einer Paste nach Anspruch 29, für das Hochpräzisions-Polishing, bevorzugt für die Endpolitur von sphärischen Spezial-Stepper-Optiken aus  $\text{CaF}_2$  mit Polierpads, welche mit einer speziellen Pechbeschichtung versehen sind.



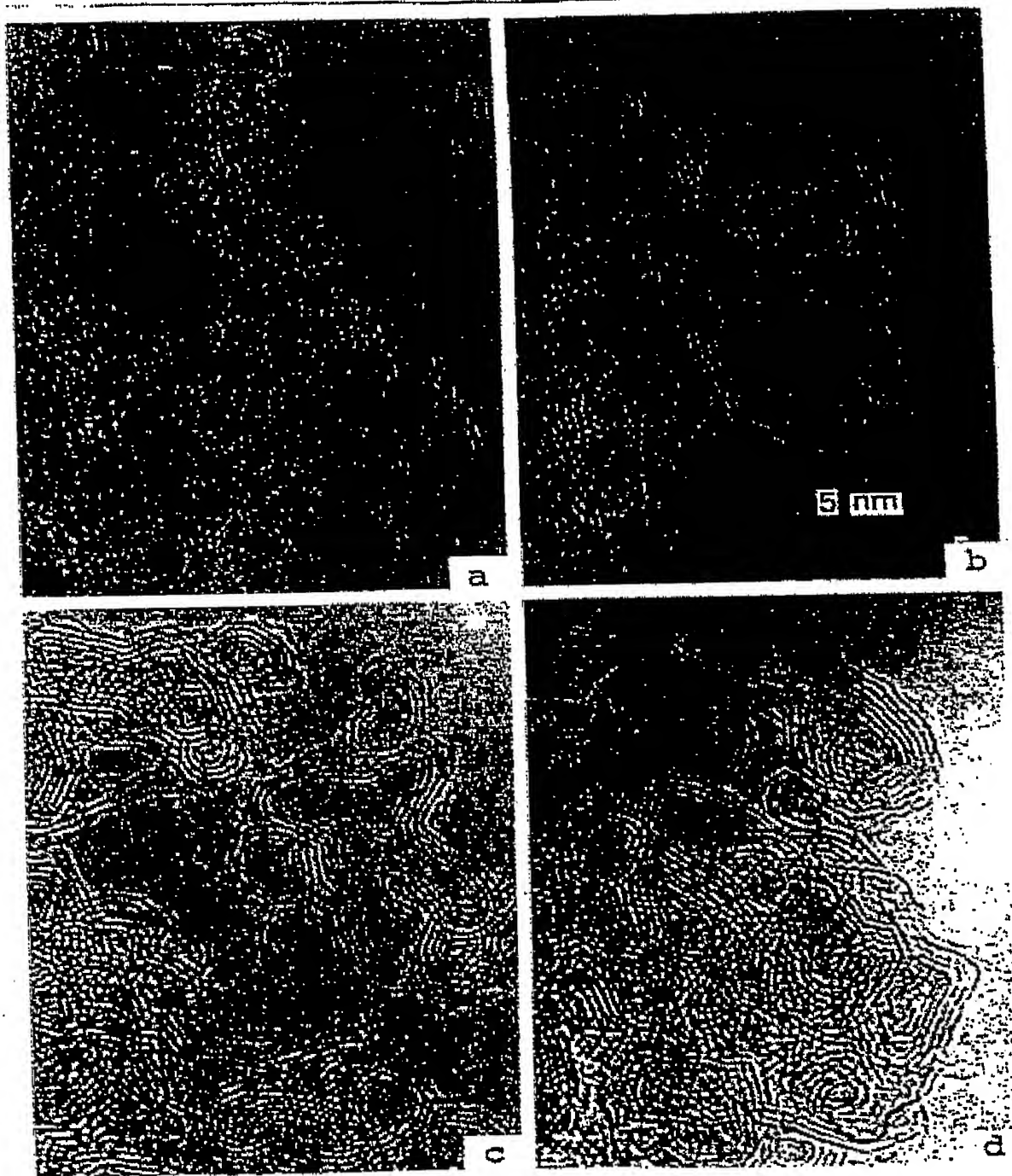
34

Fig. 1



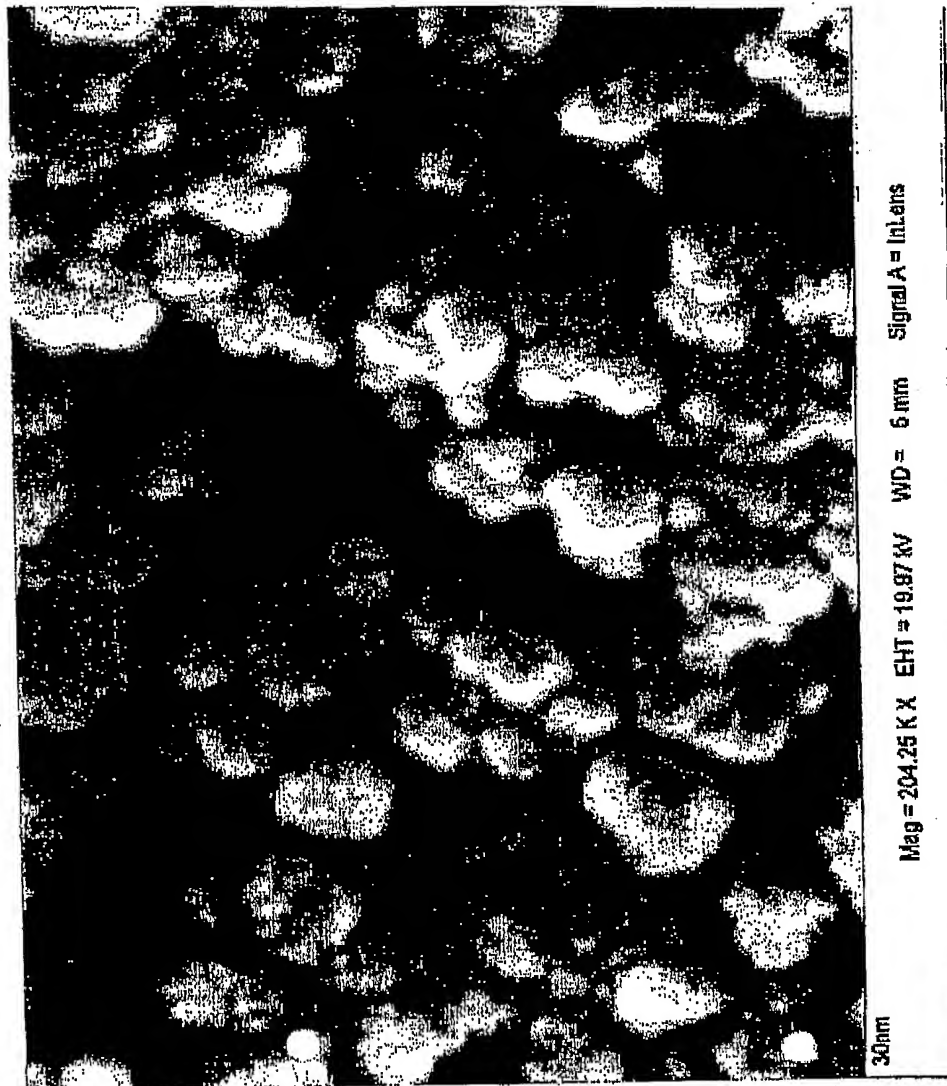
35

Fig. 2



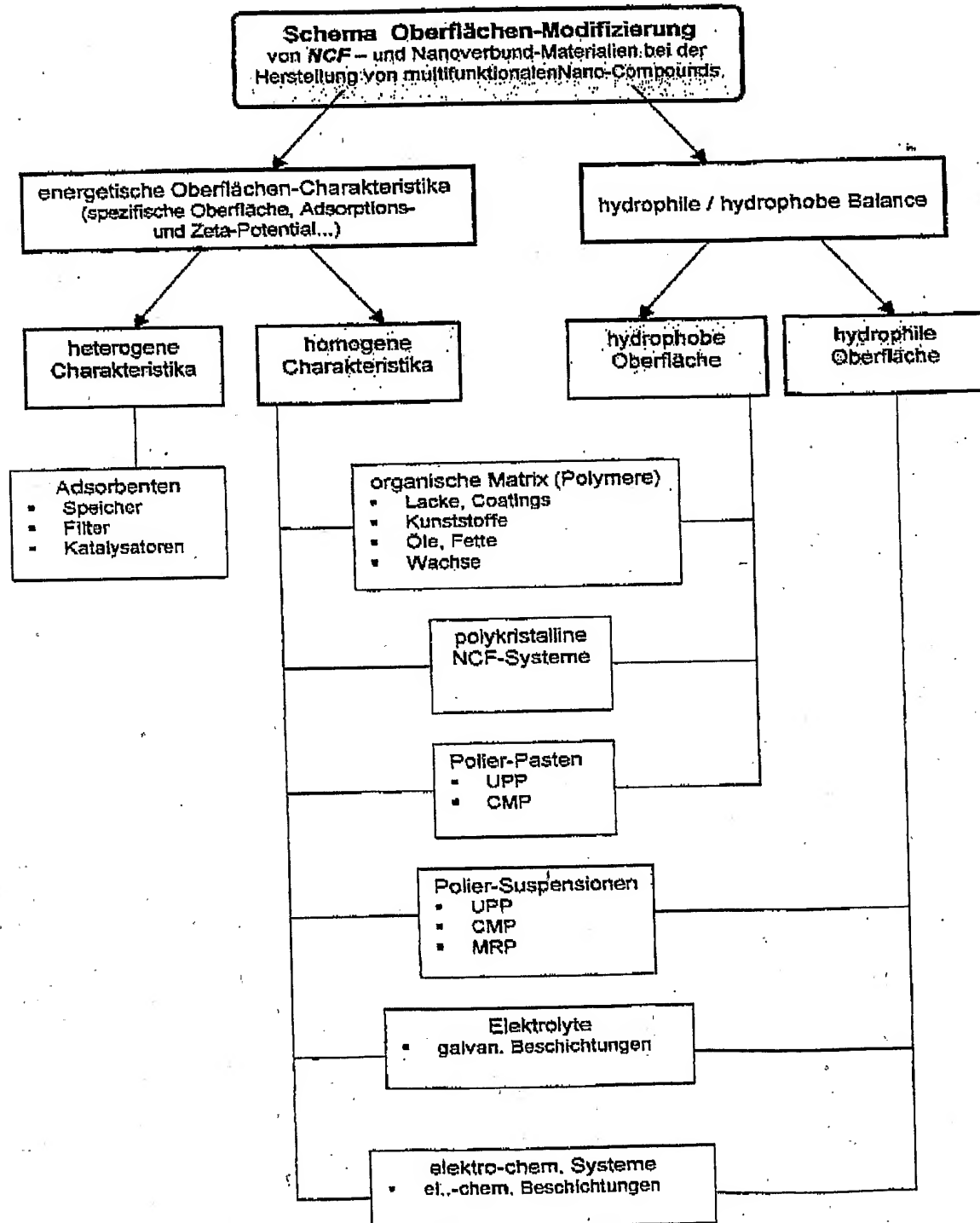
36

Fig. 3



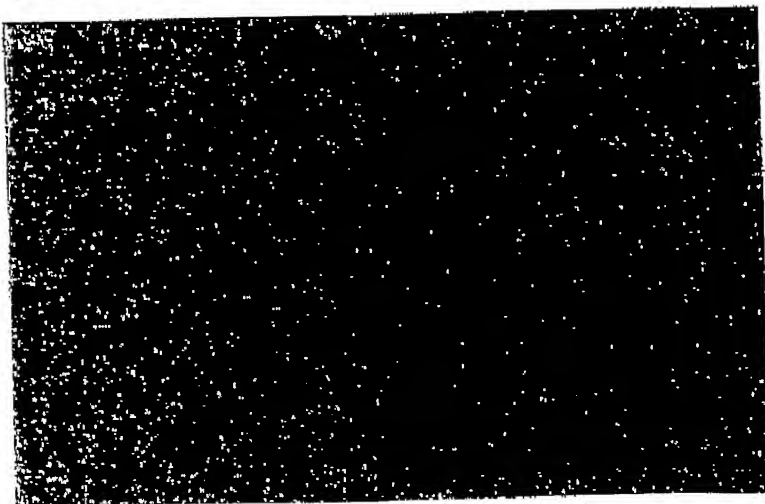
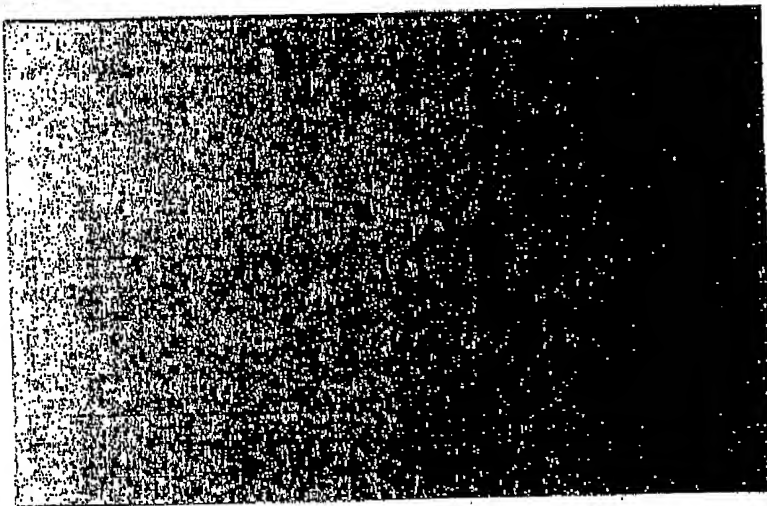
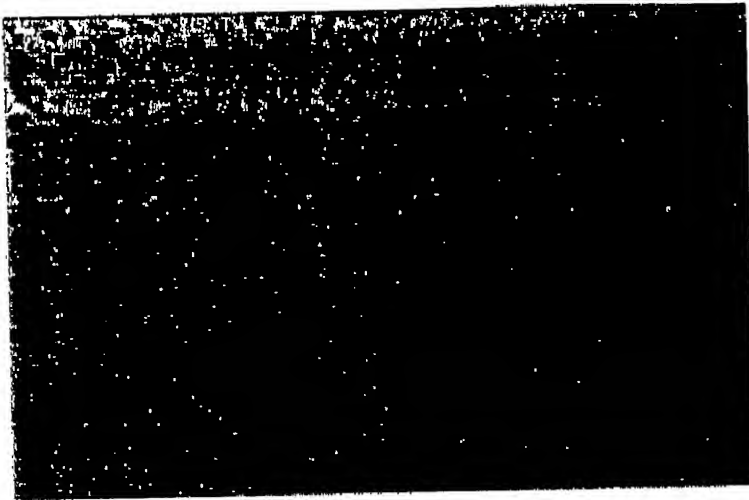
37

Fig. 4



38

Fig. 5



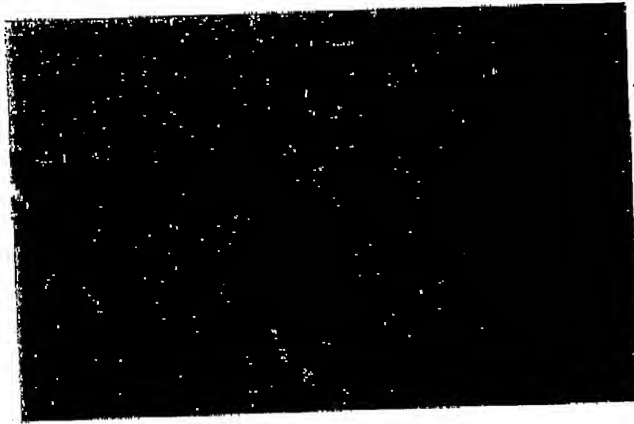
39

Fig. 6

Eigenschaften		
Nano-Carbon-Fullerene (NCF)		
Morphologie / Modifikation	$sp^3=100\%$ [(111)50/37=2 theta] // $sp^2$	
Kristallform	Kristallit/sphärisch $\gg C_{240}$	
Körnungsbereich, norm.	0,005 - >50	$\mu m$
Cluster-Festigkeit	24,8 - 35,9	N
Dichte, pykrometrische	3,40	$g/cm^3$
Oberfläche, spezifische	120 - 530	$m^2/g$
Magnetisierbarkeit, mittlere	$< 4 \times 10^{-9}$	$m^3/kg$
Scratch hardness (Mohs Scale)	10	M
Anteile, flüchtige	< 3	%
Zeta-Potential	(-)20 - (+)10	mv
Optische Charakteristika		
Refractive index (Hg green 546,1 nm)	2,5563	
C-line (656,28 nm)	>2,4099	
D-line (589,29 nm)	>2,41726	
F-line (486,13 nm)	>2,43554	
Near cut-off (UV at 226,5 nm)	2,7151	
Brewster Winkel (at D-line)	67,53	grad (°)
Reflection (normal incidence)	0,17	
Optical transparency (225 nm - 2,5 $\mu m$ )	> 6,0	$\mu m$
Visible region	400 - 700	nm
Produktcharakteristika		
Wärmeleitfähigkeit	1300 - 2100	W / mK
Thermoeffusität	7,0 - 11,0	$cm^2/s$
Ausdehnungskoeffizient, linear	$1,1-3,6 \times 10^{-6}$	/K
Oxidationstemperatur, freie Atmosphäre	350 - 420	°C
Graphitisierungstemperatur, Vakuum	1100 - 1250	°C
Physik-chem./Thermodyn. Charakteristika		
P / $P_s (=0,05/0,7)$	$\gg 3,3 / 0,65$	J / $m^2$ at
V(micropore)	0,000294	$cm^3/g$
A(micropore)	24,377	$cm^2/g$
delta Cs	3000	mJ / mole x g
Vpor/Dpor	1,8/30	$cm^3g^{-1}/nm$
d(F/ $P_s$ )	<735	J / g
Vads./d	500/1,5	$cm^3g^{-1}/nm$

46

Fig. 7



41

Fig. 8/1

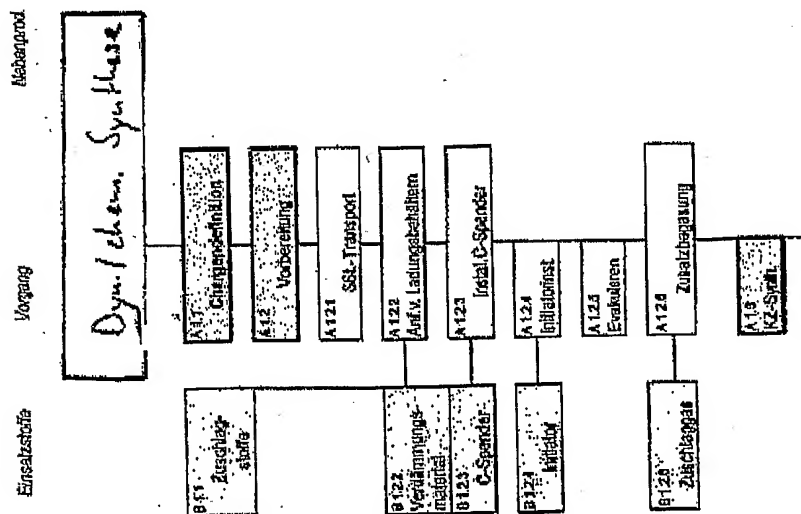
# Produktionstechnologie, beispielhaft

Technologisches Fluß-Schema

Nano-Carbon-Füllerene < NCF

cpal.de

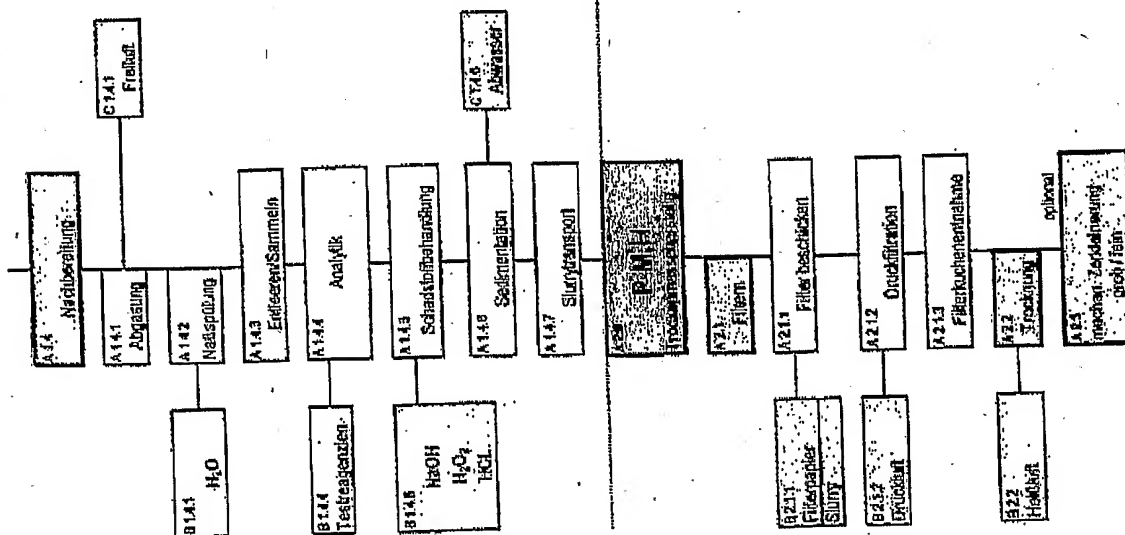
Objekt	Zeit (h)	Personal	AZ (h)	Objekt	Spezifizierung	Bedarf bezogen auf netto Durchsatz	EP (h)	Kosten
				B 1.1	Zuschl. st.			
A 1.2.1	17.9/0.0	2 bzw. 1	17.0/0.0		Diesel / Spesen			
A 1.2.2 bis A 1.3	2.0	2	2.0	B 1.2.2	Vedmal	50	0.50	
				B 1.2.3	SSW/150	50	20.00	
				B 1.2.4	...	50	1.30	
				B 1.2.5	N <sub>2</sub> (techn)	5 Fl	31.50	



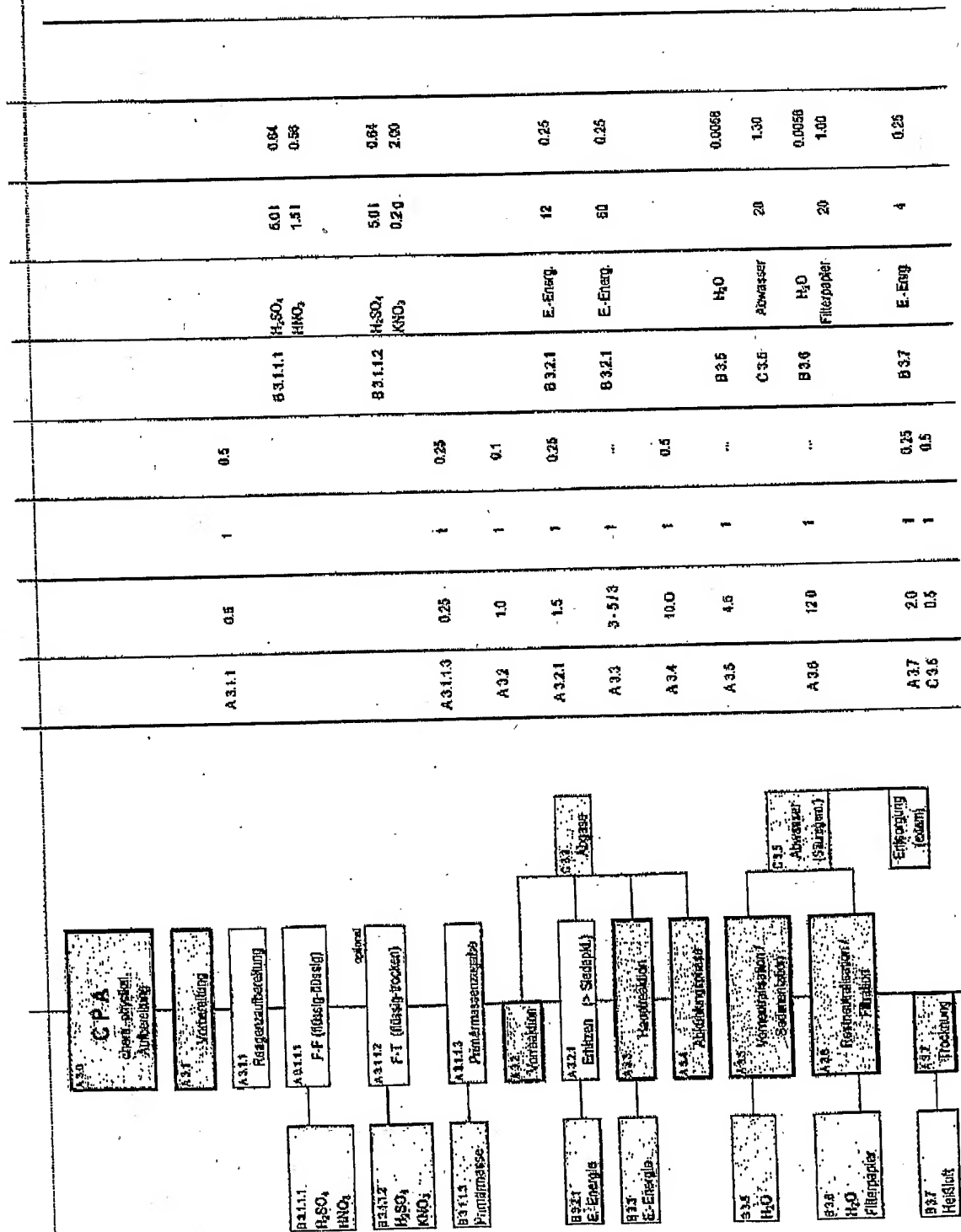


FD-302 (Rev. 8-12-64)

A1.4.614 A1.4.3	40	2	4.0	B1.4.1	H <sub>2</sub> O	500	0.00667
A1.4.4	0.75	1	0.25	B1.4.2	Testreag.	1	30.00
A1.4.5	24	1	0.25	B1.4.5	NaOH H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HCl	0.1 0.2 0.1	0.48 3.00 0.32
A1.4.6	24	1	0.5				
A1.4.7	0.5	1	0.5				
A2.1.214 A2.1.3	7.0	1	5.0	B2.1.1	Fillerpaper	40	1.00
				B2.1.2	E.Energ	20	0.25
A2.2	24	1.0	0.5	B2.2	E.Energ.	40	0.25



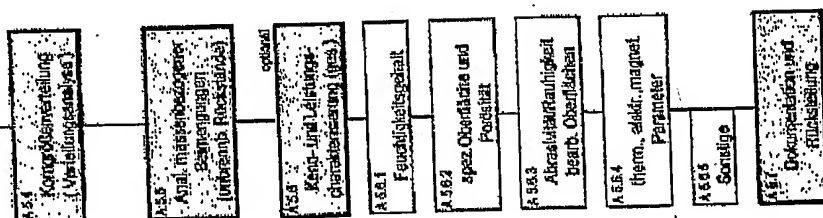
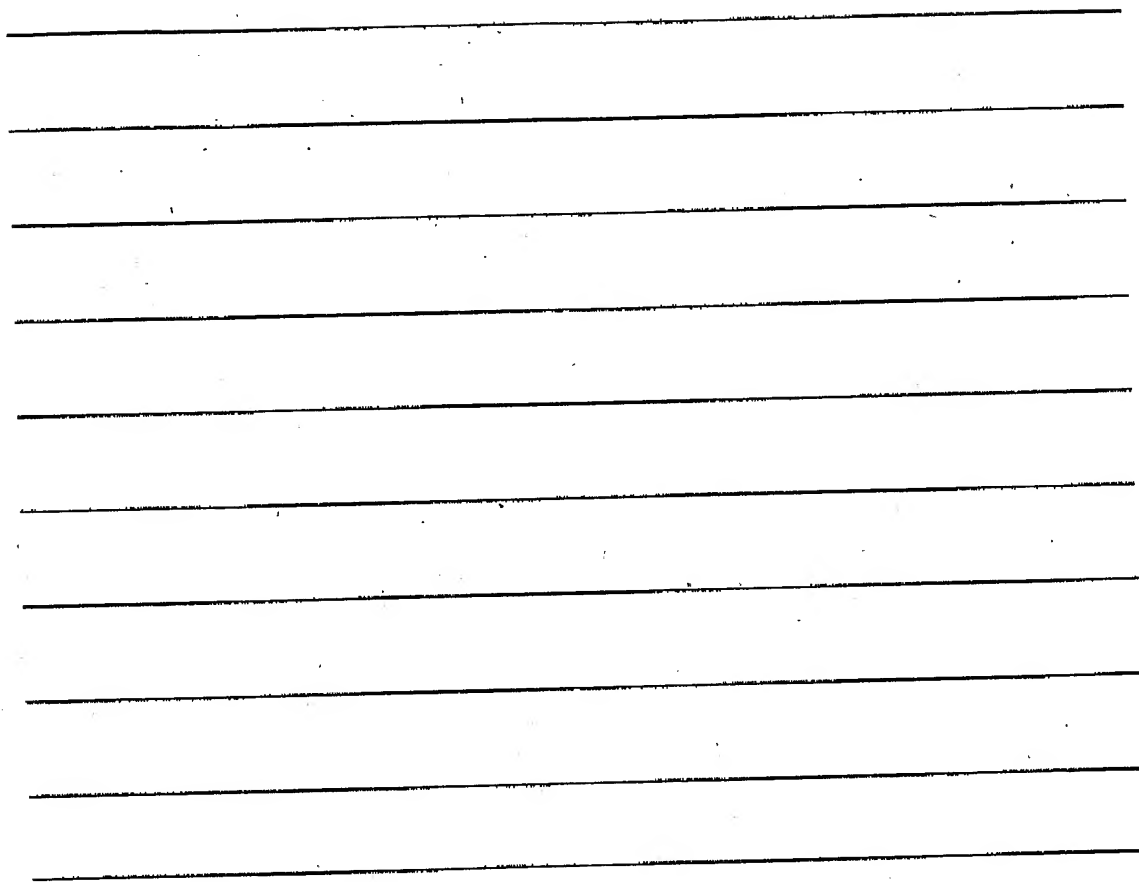
8/3





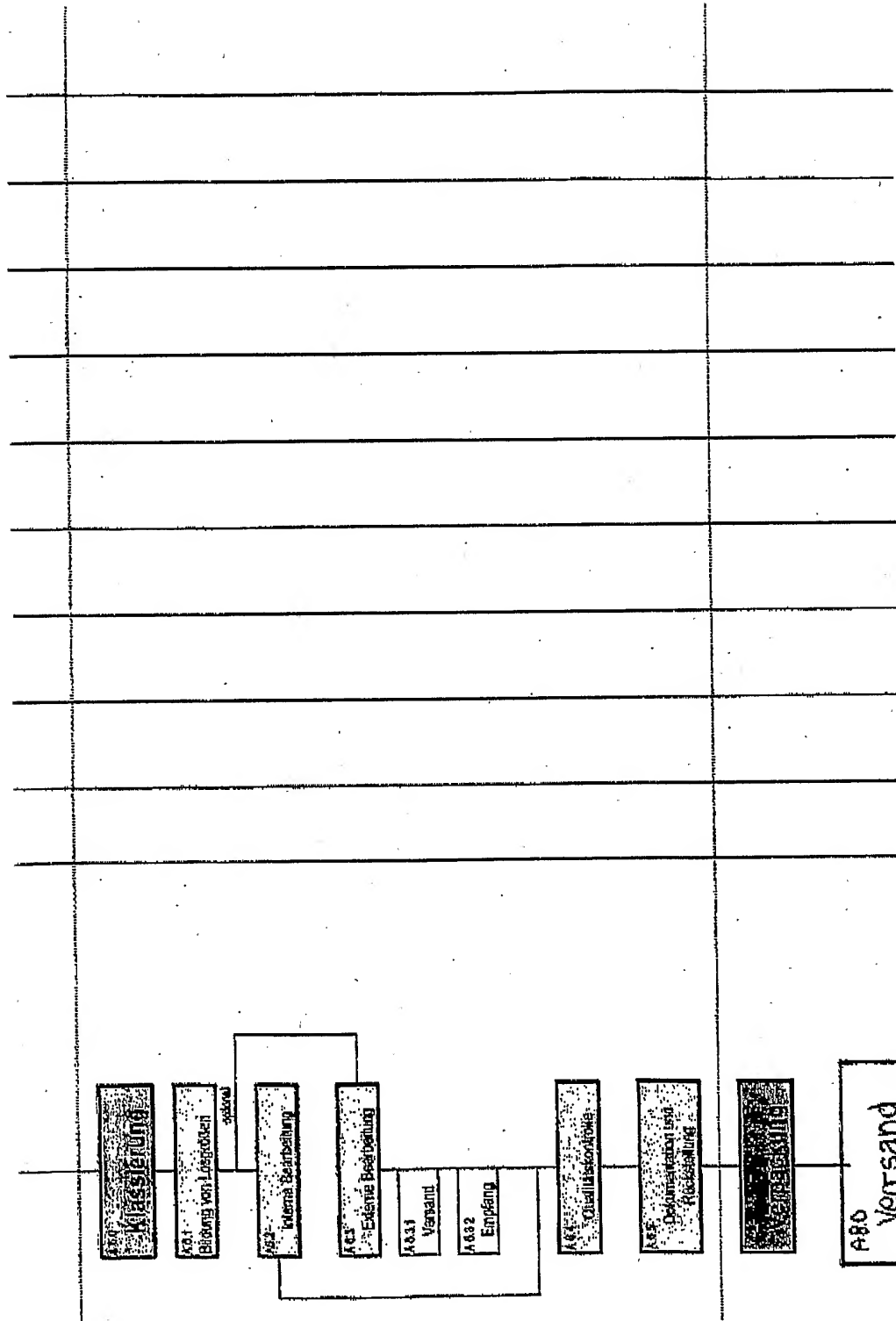
45

5/8.19.



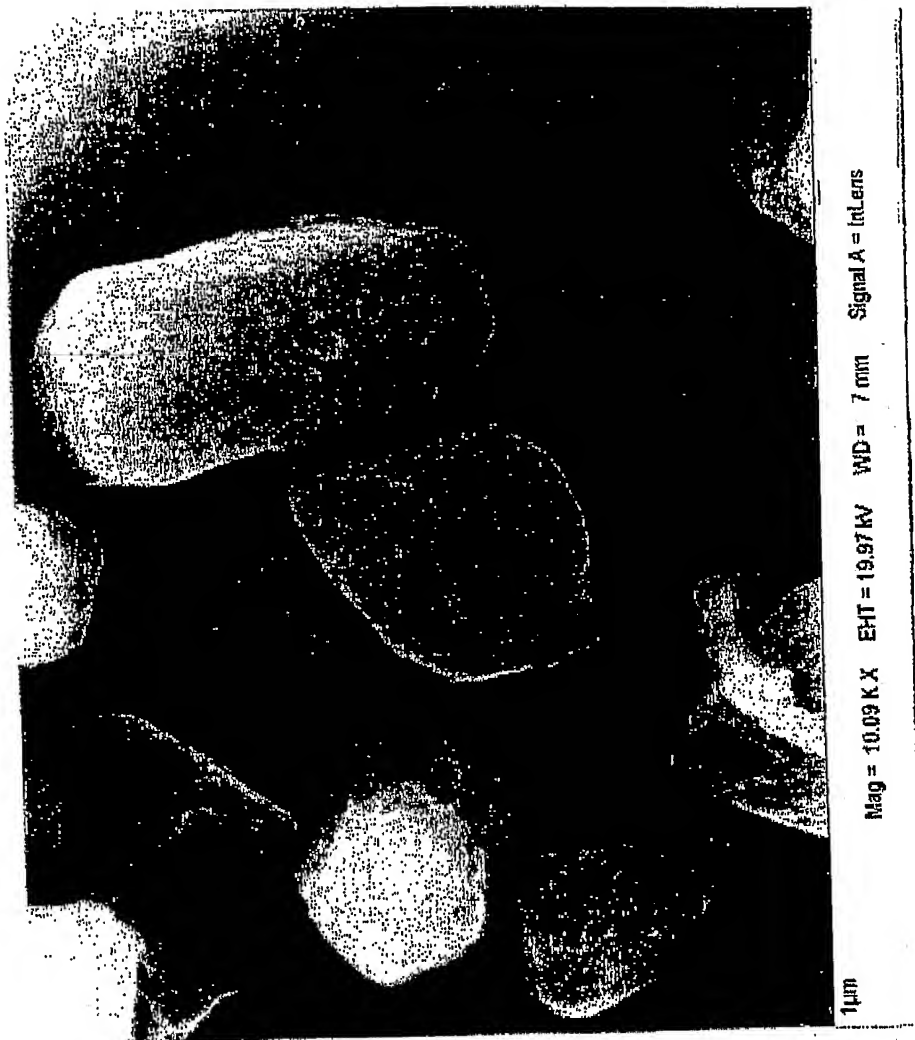
46

Fig. 8/6



47

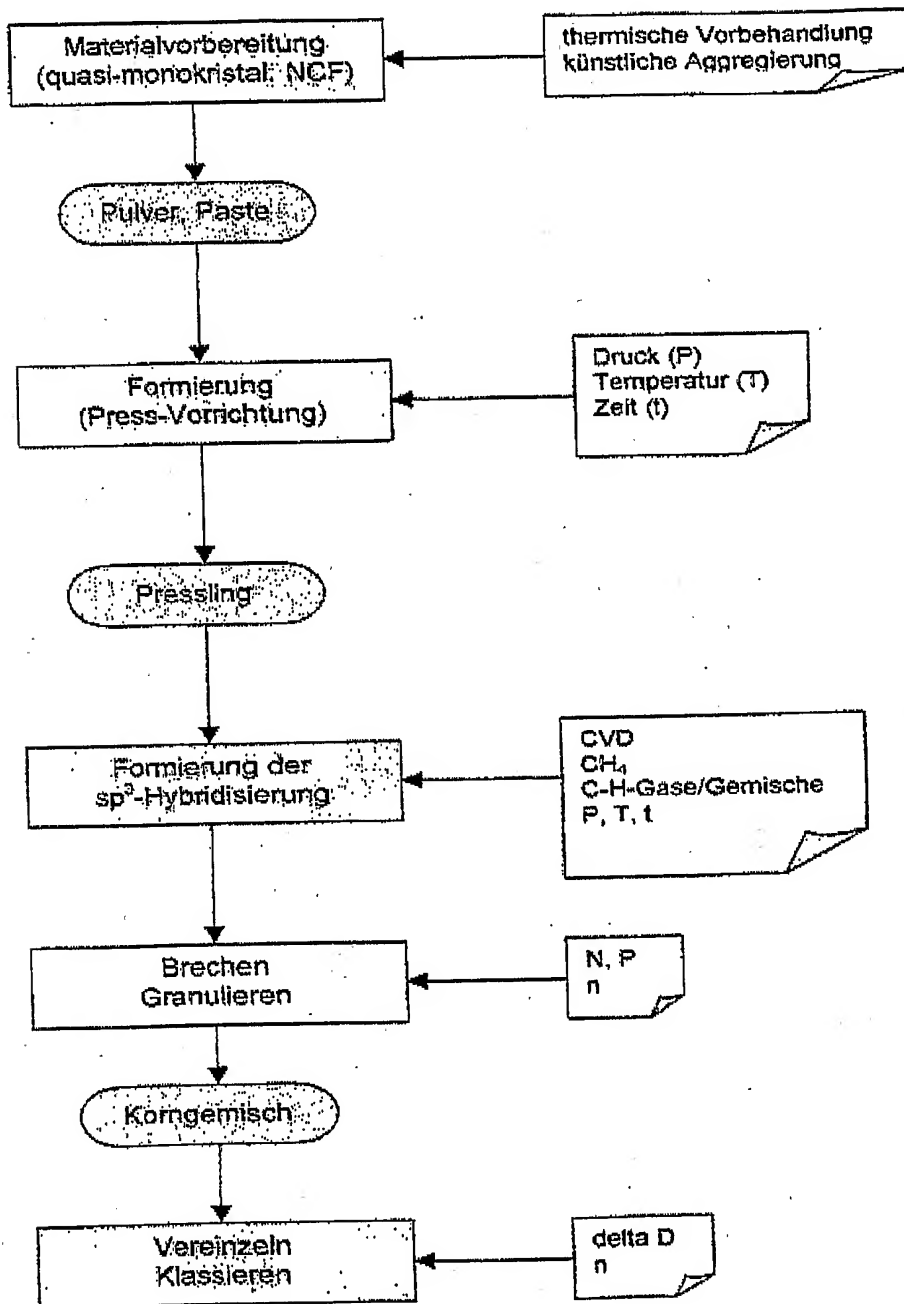
Fig. 9



48

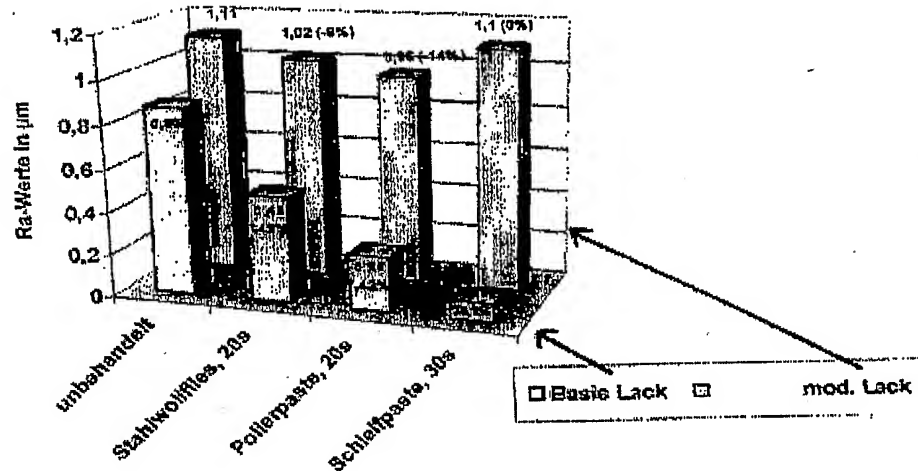
Fig. 10

## Produktions-Technologie Poly-NCF



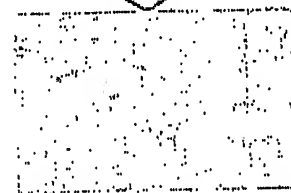
49

Fig. 11



**Abriebfestigkeit (Rauigkeitsmessungen) NCF- modifizierter 2K-PUR-Mattlacke**

**Basis 2K PUR – Mattlack**



nach 30 sec. Politur

**NCF- mod. PUR – Mattlack**



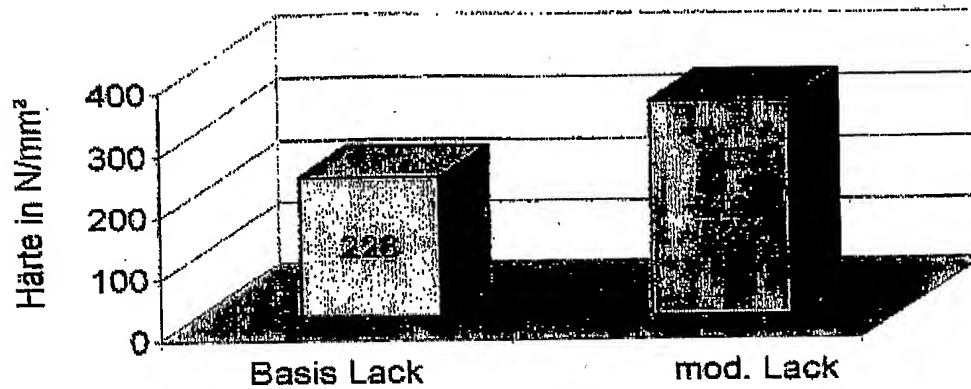
nach 30 sec. Politur

**Aufnahmen der Oberflächenstruktur (Textur) von normalen und modifizierten Mattlacken vor und nach der Politur mit Diamant-Paste**

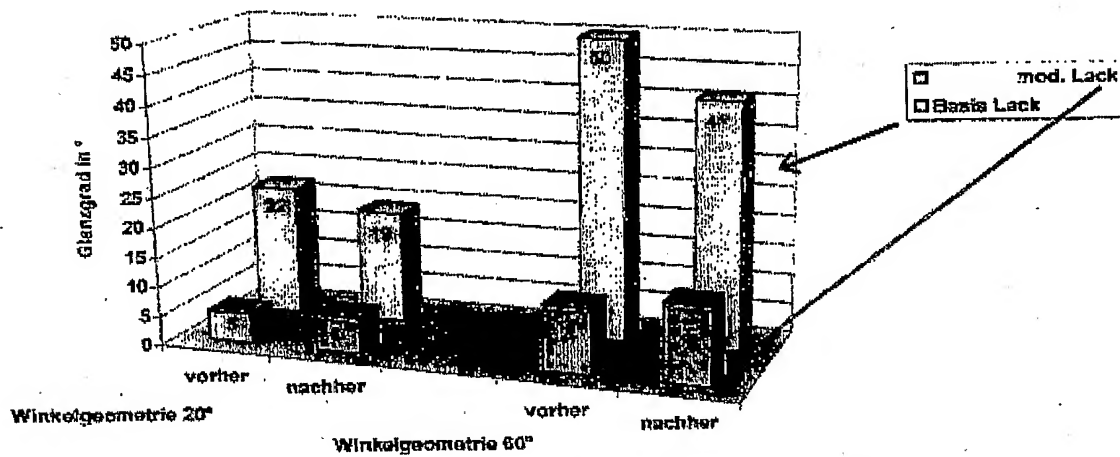


50

Fig. 12



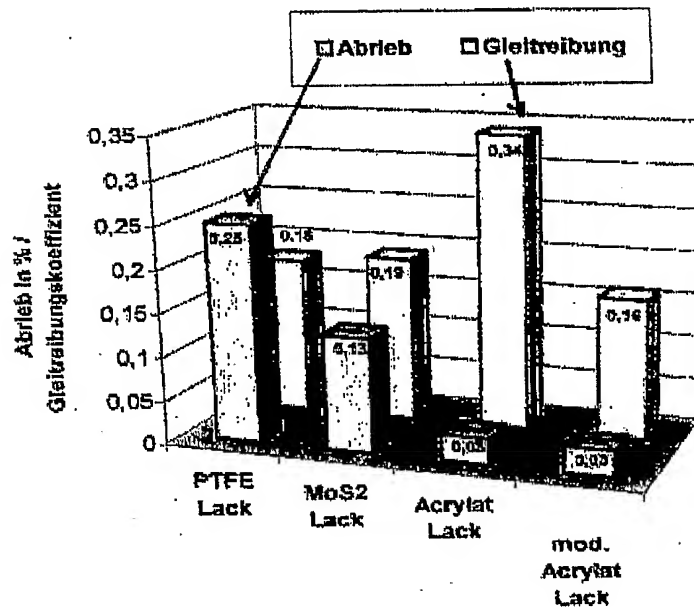
**Vergleich der Martenshärte von Basis - (Referenz)-Matlack und NCF-modifiziertem Lack**



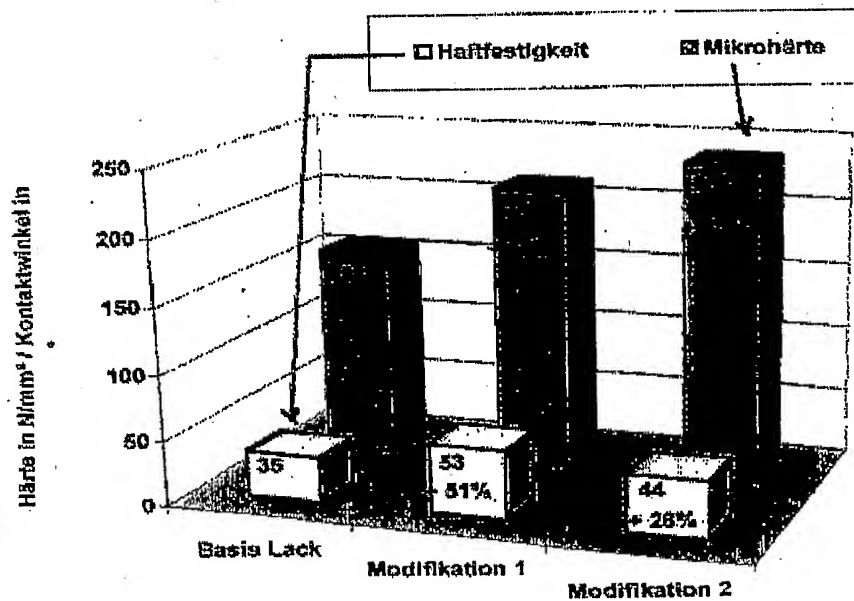
**Scheuerbeständigkeit über Glanzgradbestimmung von Matt-Lacken im Vergleich**

51

Fig. 13



**Abriebfestigkeit (Taber Abraser Test) und Gleitreibungswerte ausgewählter Lacksysteme**

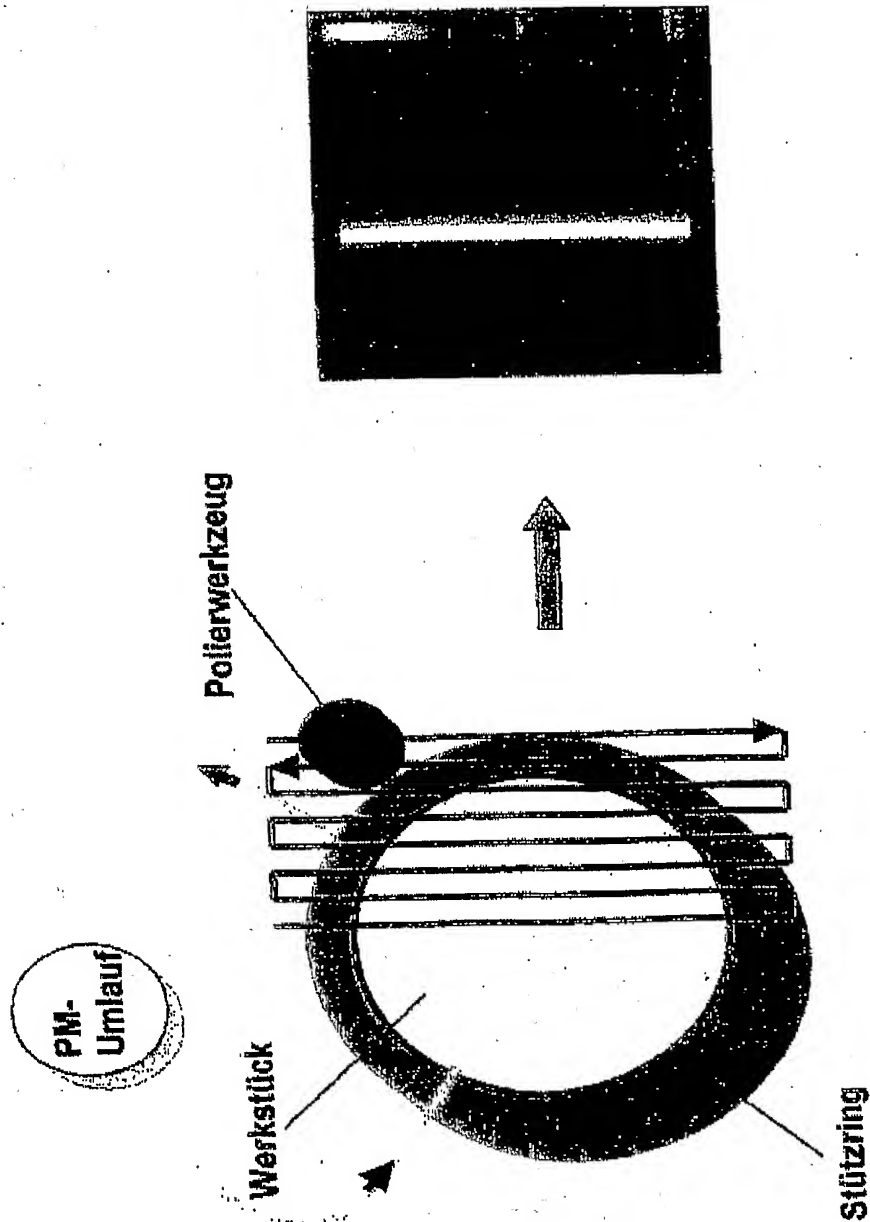


**Mikrohärte (HV) und Haftfestigkeit (Kontaktwinkel) von NC-Lacken**

52

Fig. 14

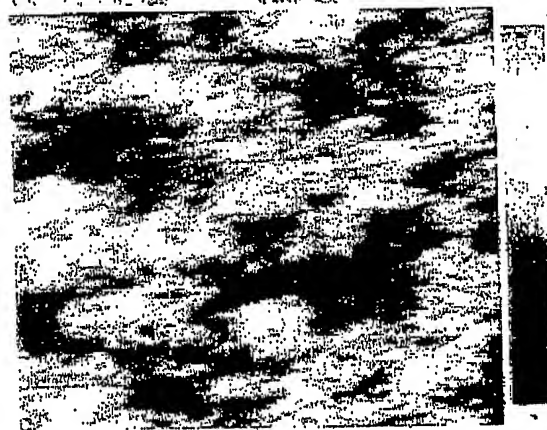
# Standardversuch zur Bewertung der Poliermittel



59

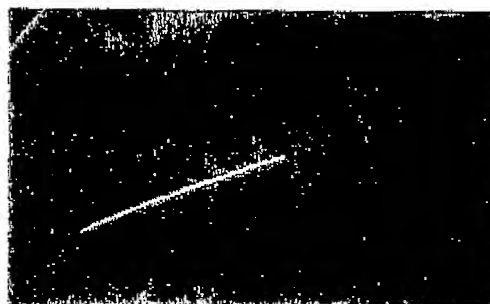
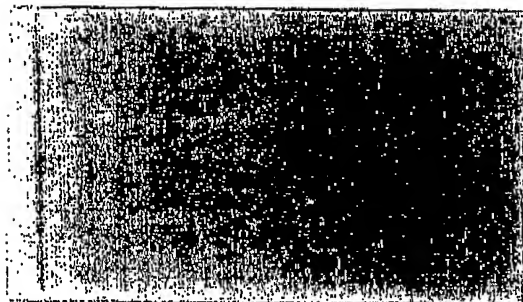
Fig. 15

Mikrorauhigkeit 2,5x: 1,1- 1,2 nm (zum Vergleich Standard- D0,25: 1,3 -1,7 nm)  
Mikrorauhigkeit 20x: 0,6 - 0,7 nm (zum Vergleich Standard- D0,25: 1,1-1,7 nm)



54

Fig. 16



55

Fig. 17

**„Test der Suspension NCF P 0-0,5/8-EM für die CCP-Politur“**Haupttestkriterien:

- mittlerer Abtrag
- Abtrag am Rand
- zeitliche Konstanz
- Kratzerstatus
- u.a.


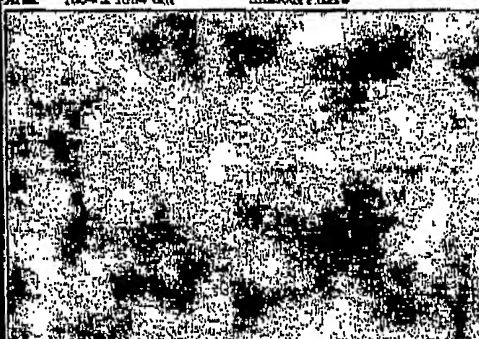
Kriterium	Bewertung	NCF-System	Referenz-Systeme
Abtrag	bis zu 100% höher	800 nm	300 – 600 nm
Abtragsverhalten	Anstieg der Abtragsleistung um 10-20%		
Mikrorauhgigkeit	bis zu 100% bessere Qual. (s. Grafik)	0,12 - 0,4 nm	1,1 - 1,7 nm
Kratzer	deutlich weniger (s. Bild)		
Ätz- u. Löseverhalten	generell keines		
Verdünnbarkeit	bis 100% ohne Leistungs- u. Qualitätsverlust		
Eintragsverhalten	hohes Adsorptionpotential		
Stabilität der Susp.	chemisch stabil über lange Laufzeit (20 h)		

56

Fig. 18

Pech: Gug 55/64

Polierzeit: 30min laufen lassen und 20 min wetzen

1.Sauberkeit	2.µ-Rauigkeit	
	202 MP3 2.1xMMMD r102wahl Versuch6 2002-10-23 12:24 Cm: MS Area: 1024 x 1024 um	Lot: Versuchsfase PM: C&F2 MP3 Smooth Phase
		
	Sp: 0.243 nm Sa: 0.211 nm Sq: 1.247 nm	310x320 Hirsch KPM1U 23 0.5% Body No Runy 230-40 nm 5x
	Polier: 102400 QUARTZ	
	Bewertung: sehr gut	Bewertung: Oberfläche ist für den Arbeitsaufwand ganz gut gelungen > gut

Zu 2. µ-Rauigkeit in nm:

x 2,5

x 40

	x 2,5	x 40
Mitte:	0.195	0.249
Zone:	0.199	0.267
Rand:	0.284	0.355

3. Abtrag:4. Bewertung Polierverhalten:

Ist zum ersten mal gelaufen wie gewohnt

	Passapolitur	Polierverhalten	Krustenbildung	
Bewertung:	sehr gut	gut	gut	
Bemerkung:		laufen und wetzen o.k.		Rückseite Passe

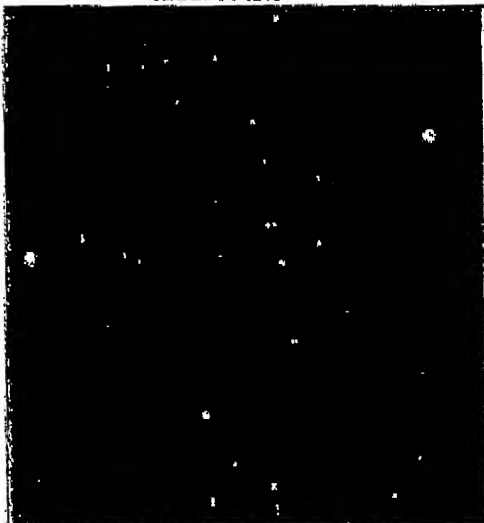
57

Fig. 19

Pech : Gugolz55/64

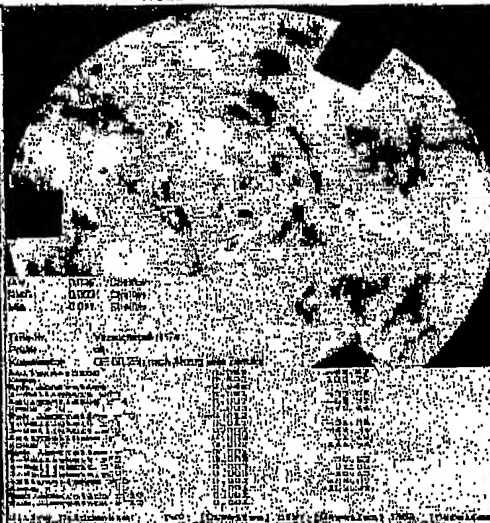
Polierzeit : 3x2 Std.

## 1.Sauberkeit



Bewertung : Ganz schwache Wischer-  
ausbildung , die leicht mit REH zu entf. sind

## 2.Passe



Bewertung : extrem schwache Reststruktur  
ermöglicht einen sehr guten Gradienten

Zu 2.  $\mu$ -Rauigkeit in nm :

x 2,5

x 40 nicht gemessen

Mitte :	0.219	~0.3
Zone :	0.232	~0.3
Rand :	0.256	~0.3

3. Abtrag : 1 $\mu$  / Std.

4. Bewertung Polierverhalten :


	Passepolitur	Polierverhalten	Krustenbildung
Bewertung:	gut	gut	schwach
Bemerkung:		schönes gleich- mäßiges ziehen und schnelle weisse Schaumbildung	




58

Fig. 20

## Ergebnisse im Überblick

 Radius 117 erhaben	Struers	SDS	Propandiol	PEG	PEG 200	PEG 400
Passe / Restfehler	PV 0.025 Streifen	PV 0.039 Streifen	PV 0.041 Streifen	PV 0.025 Streifen		PV 0.04 Streifen
erreicht ja / nein	ja	ja	ja	ja		ja
Sauberkeit						
erreicht ja / nein	ja	ja	ja	ja		ja
Microrauheit	2.5x	0.21-0.26nm	0.257-0.369nm	0.205-0.239nm		0.208-0.233nm
	40x	~0.25-0.35nm	unter starkem Zug 0.356-0.428nm	0.281-0.339nm		0.273-0.302nm
erreicht ja / nein	ja	ja	ja / nein	ja		ja

 Radius 208 hohl	Passe / Restfehler	erreicht ja / nein	PV 0.374 Streifen	PV 0.143 Streifen	PV 0.051 Streifen	PV 0.037 Streifen
		ja	nein	nein	ja	ja
Sauberkeit						
erreicht ja / nein	ja	ja	nein	nein	nein	ja
Microrauheit	2.5x	~ 0.2-0.3nm	0.414-0.73nm		Trotz 5 Anläufe	0.195-0.264nm
	40x	~0.25-0.35nm	0.614-0.67nm		kein akzeptables	0.249-0.355nm
erreicht ja / nein	ja	ja	nein		Ergebnis	ja

59

Fig. 21

# Ultra-Präzisions-Polishing (UPP) Referenzergebnisse mit Poly-NCF-Compounds

Material	$R_{max}$ (nm)	$R_a$ (nm)	t (min)	Einsatzbereiche
Gd <sub>3</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (Gadolinium Germanium Granat (GGG))	2,5	0,5	10'	hohe Härte (6,5-7,5), nicht spaltbar Mikrowellentechnik, Magnetblasenspeicher
SiC (Siliziumcarbid)	1,5	0,5	8'	hohe Härte (9,6) Infrarotheizstäbe, Hochtemp. Transistoren, Ing.-Keramik
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aluminiumoxid / Saphirkristall o. als Keramikkatalysator)	2,8	0,6		hohe Härte (8-9), gute Wärmeeigenschaften optische Bauteile, Gleitlager f. Pumpen, Fadenführer
LiNbO <sub>3</sub> (Lithium Niobat (Metall))	0,7	0,15		Modular-Kristall für Laser (n. Pockelsseffekt)
ZrO <sub>2</sub> (Zirkonoxid)	0,7	0,13		hohe Härte (7) Keramik, Schleifmittel, Röntgenkontrastmittel, Schneidmesser
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (Yttrium-Aluminium Granat (YAG))	5,0	0,9		Lasermaterial
Si (Silizium-Einkristall)	7	2	6'	Halbleiterbereich, Wafer
MgF <sub>2</sub> (Magnesiumfluorid)		0,5		hochbrechende Gläser
Nd:YAG (Neodym)		0,2		Laserstäbe, Kristall zur Laserverzeugung



3

### Zusammenfassung

Trotz intensiver Forschung und zahlreichen Aufsätzen und Berichten sind chemische und physikalische Verfahren zum Erzeugen fullerener Strukturen von Kohlenstoff-Modifikationen bislang nur im Labormaßstab praktikabel.

Die Erfindung schlägt eine neue Familie von Nano-Materialien, insbesondere von Kohlenstoff-Hybriden, nämlich nano-strukturierte Carbon-Fullerene (NCF) vor. Außerdem werden Herstellungsverfahren und Verwendungsmethoden vorgeschlagen und anhand zahlreicher Beispiele illustriert.

Die vorgeschlagenen NCF und ihre Nano-Compounds eignen sich hervorragend für die industrielle Fertigung sowie in insbesondere hochtechnologischen Anwendungen.